

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006605

International filing date: 04 April 2005 (04.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-112799
Filing date: 07 April 2004 (07.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

05. 4. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office:

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 4 月 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 1 2 7 9 9
Application Number:

[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 1 1 2 7 9 9]

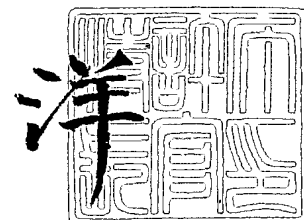
出 願 人 出 光 興 産 株 式 会 社
Applicant(s):



2 0 0 5 年 2 月 1 0 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



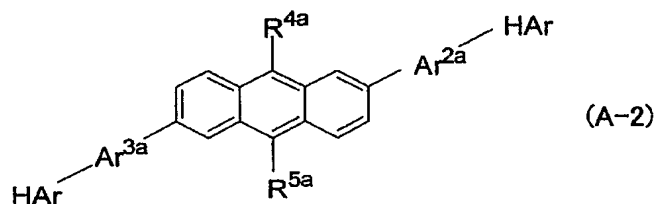
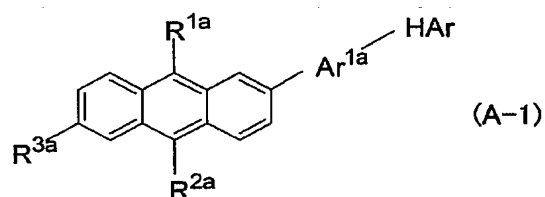
【書類名】 特許願
【整理番号】 IK2404
【提出日】 平成16年 4月 7日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H05B 33/00
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地
 【氏名】 河村 昌宏
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地
 【氏名】 山本 弘志
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地
 【氏名】 細川 地潮
【特許出願人】
 【識別番号】 000183646
 【氏名又は名称】 出光興産株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100078732
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大谷 保
【選任した代理人】
 【識別番号】 100081765
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 東平 正道
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 003171
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0000937
 【包括委任状番号】 0000761

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

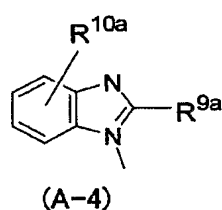
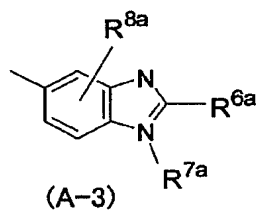
下記一般式 (A-1) または (A-2) で表される含窒素複素環誘導体。

【化 1】



[式中、 $R^{1a} \sim R^{5a}$ は置換基を示し、 $Ar^{1a} \sim Ar^{3a}$ は単結合または2価の連結基を示す。HArは下記一般式 (A-3) または (A-4) で表される基を示す。]

【化 2】

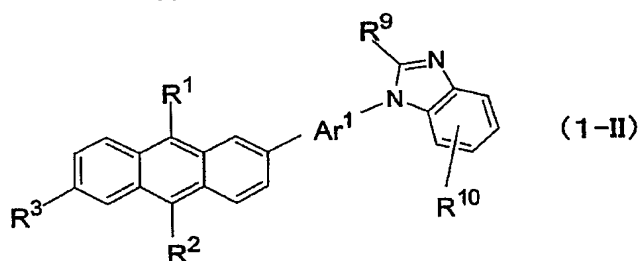
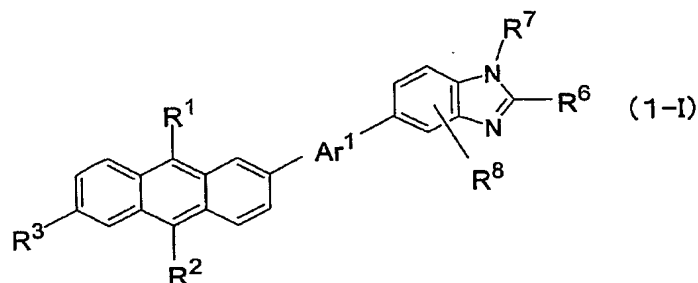


(式中、 $R^{6a} \sim R^{10a}$ は置換基を示す。)

【請求項 2】

一般式 (A-1) で表される含窒素複素環誘導体が、下記一般式 (1-I) または (1-II) で表される請求項 1 に記載の含窒素複素環誘導体。

【化 3】

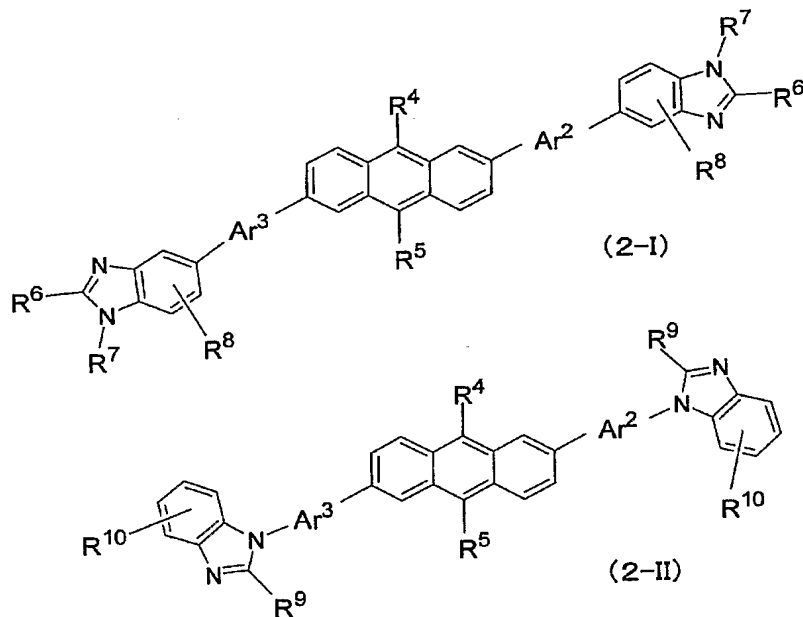


(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。ただし、 R^1 および R^2 は同時に水素原子ではない。 R^3 は、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアルコキシ基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。 R^6 および R^9 は、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。 R^7 は、水素原子、置換または無置換の脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。 R^8 および R^{10} は、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアルコキシ基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。 Ar^1 は、置換または無置換のアリーレン基、置換または無置換のヘテロアリーレン基、および2価の置換または無置換の脂肪族炭化水素基から選ばれる基を示す。)

【請求項 3】

一般式 (A-2) で表される含窒素複素環誘導体が、下記一般式 (2-I) または (2-II) で表される請求項 1 に記載の含窒素複素環誘導体。

【化 4】

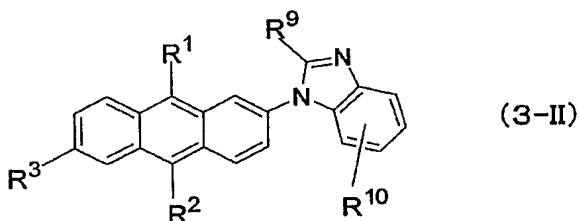
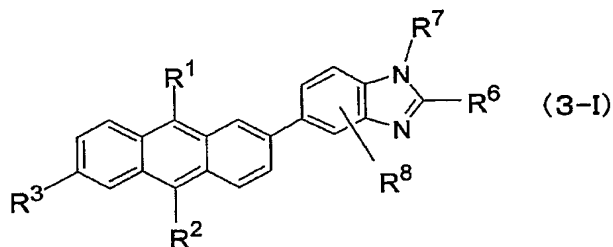


(式中、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。ただし、 R^4 および R^5 は同時に水素原子ではない。 R^6 および R^9 は、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。 R^7 は、水素原子、置換または無置換の脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。 R^8 および R^{10} は、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアルコキシ基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。 Ar^2 および Ar^3 は、それぞれ独立に置換または無置換のアリーレン基、置換または無置換のヘテロアリーレン基、および2価の置換または無置換の脂肪族炭化水素基から選ばれる基を示す。)

【請求項 4】

一般式 (A-1) で表される含窒素複素環誘導体が、下記一般式 (3-I) または (3-II) で表される請求項 1 に記載の含窒素複素環誘導体。

【化5】

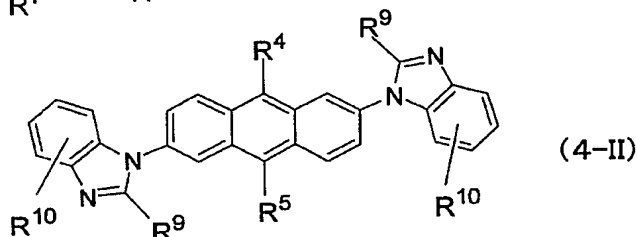
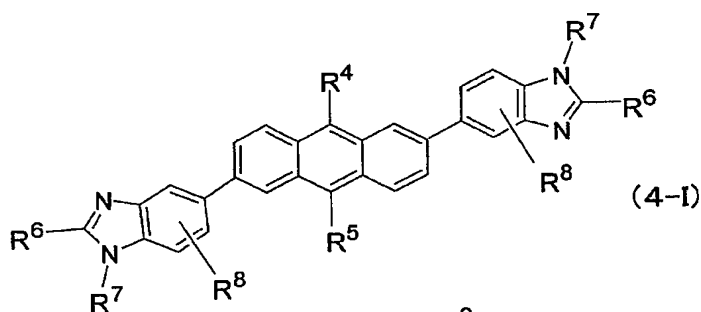


(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。ただし、 R^1 および R^2 は同時に水素原子ではない。 R^3 は、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアルコキシ基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。 R^6 および R^9 は、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。 R^7 は、水素原子、置換または無置換の脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。 R^8 および R^{10} は、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアルコキシ基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。)

【請求項5】

一般式(A-2)で表される含窒素複素環誘導体が、下記一般式(4-I)または(4-II)で表される請求項1に記載の含窒素複素環誘導体。

【化6】



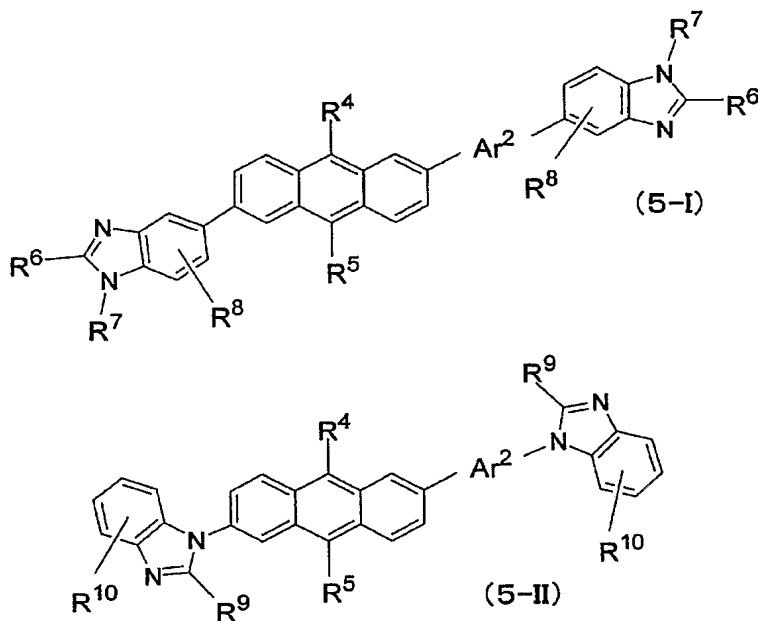
(式中、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の

脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。ただし、 R^4 および R^5 は同時に水素原子ではない。 R^6 および R^9 は、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。 R^7 は、水素原子、置換または無置換の脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。 R^8 および R^{10} は、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアルコキシ基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。)

【請求項 6】

一般式 (A-2) で表される含窒素複素環誘導体が、下記一般式 (5-I) または (5-II) で表される請求項 1 に記載の含窒素複素環誘導体。

【化 7】



(式中、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。ただし、 R^4 および R^5 は同時に水素原子ではない。 R^6 および R^9 は、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。 R^7 は、水素原子、置換または無置換の脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。 R^8 および R^{10} は、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアルコキシ基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。 Ar^2 は、置換または無置換のアリーレン基、置換または無置換のヘテロアリーレン基、および2価の置換または無置換の脂肪族炭化水素基から選ばれる基を示す。)

【請求項 7】

一般式 (A-3) において、 R^{7a} が置換または無置換の脂肪族炭化水素基であるか、一般式 (A-1) または (A-2) において、 $Ar^{1a} \sim Ar^{3a}$ が2価の置換または無置換の脂肪族炭化水素基である請求項 1 に記載の含窒素複素環誘導体。

【請求項 8】

一般式 (1-I)、(2-I)、(3-I)、(4-I) または (5-I) において、R

⁷が、置換または無置換の脂肪族炭化水素基であるか、 $A r^1 \sim A r^3$ が2価の置換または無置換の脂肪族炭化水素基である請求項2～6のいずれかに記載の含窒素複素環誘導体。

【請求項9】

一般式(1-II)、(2-II)、(3-II)、(4-II)または(5-II)において、 $A r^1 \sim A r^3$ が2価の置換または無置換の脂肪族炭化水素基である請求項2～6のいずれかに記載の含窒素複素環誘導体。

【請求項10】

陰極と陽極間に少なくとも発光層を有する一層または複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも一層が、請求項1～9のいずれかに記載の含窒素複素環誘導体を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項11】

含窒素複素環誘導体を、主として発光帯域に含有する請求項10に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項12】

含窒素複素環誘導体を、発光層に含有する請求項10または11に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項13】

有機薄膜層が電子注入層および／または電子輸送層を有し、含窒素複素環誘導体が、電子注入層材料および／または電子輸送層材料である請求項10に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項14】

電子注入層および／または電子輸送層が還元性ドーパントを含有する請求項13に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項15】

還元性ドーパントが、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物、希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体および希土類金属の有機錯体からなる群から選ばれる一種または二種以上の物質である請求項14に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【書類名】明細書

【発明の名称】含窒素複素環誘導体およびそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規化合物、および低電圧で高い発光効率を実現し得る有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【背景技術】

【0002】

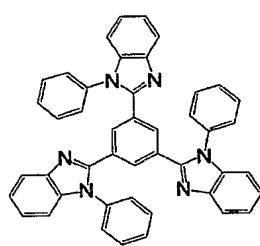
有機物質を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、エレクトロルミネッセンスをELと略記することがある。）は、薄型で安価な大画面フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般に有機EL素子は、電界を印加することにより、陽極より注入された正孔と陰極より注入された電子の再結合エネルギーにより有機物質が発光する原理を利用した自然発光素子である。

従来の有機EL素子は、無機発光ダイオードに比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。最近の有機EL素子は、徐々に改良されているものの、さらに低電圧での高発光輝度および高発光効率が要求されている。

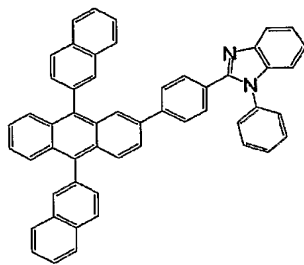
低電圧での高発光輝度および高発光効率の手段として、例えば、ベンズイミダゾール誘導体を電子伝達材料として用いた青色発光素子が開示されている（例えば、特許文献1参照）。この発明では、下記式（a）で表される化合物を電子伝達層として用いており、電流密度 20 mA/m^2 で 537 cd/m^2 、発光効率 2.69 cd/A の青色発光が得られている。また、ベンズイミダゾール環およびアントラセン骨格を有する下記式（b）で表される化合物が開示されている（例えば、特許文献2参照）。しかし、これらの化合物を用いた有機EL素子は、発光効率が十分なものではなく、さらなる高発光効率化が求められていた。

【0003】

【化1】



(a)



(b)

【0004】

【特許文献1】特開平10-106749号公報

【特許文献2】国際公開WO03/060956号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、低電圧においても高い発光効率が可能な有機EL素子、およびそれを実現する有機EL素子用材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

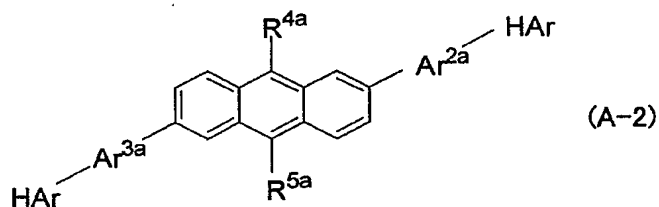
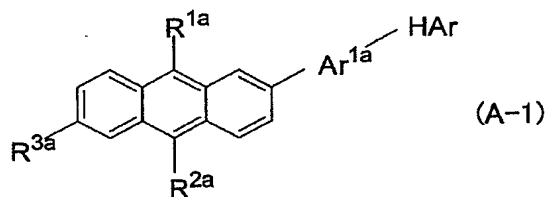
本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の含窒素複素環誘導体を有機EL素子用材料として用いることにより、上記目的が達成されることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、以下の含窒素複素環誘導体および有機エレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。

1. 下記一般式 (A-1) または (A-2) で表される含窒素複素環誘導体。

【0007】

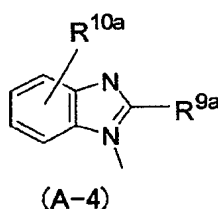
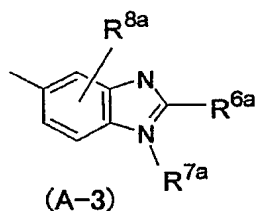
【化2】



[式中、 $R^{1a} \sim R^{5a}$ は置換基を示し、 $Ar^{1a} \sim Ar^{3a}$ は単結合または2価の連結基を示す。 HAr は下記一般式 (A-3) または (A-4) で表される基を示す。]

【0008】

【化3】



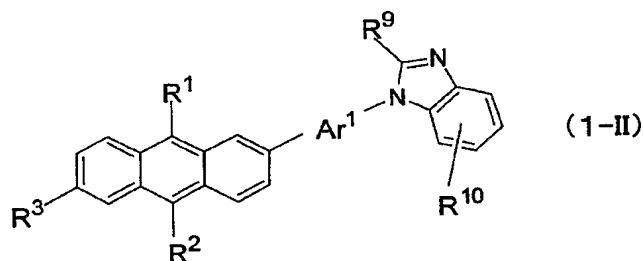
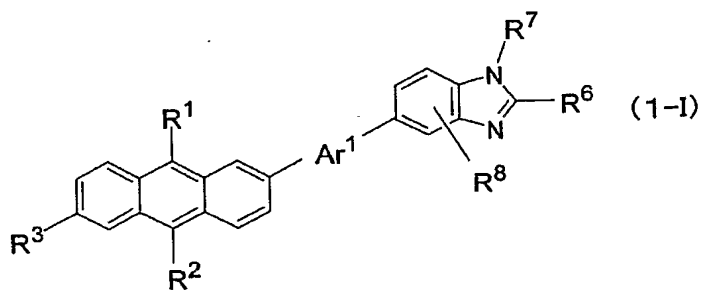
(式中、 $R^{6a} \sim R^{10a}$ は置換基を示す。)]

【0009】

2. 一般式 (A-1) で表される含窒素複素環誘導体が、下記一般式 (1-I) または (1-II) で表される上記1に記載の含窒素複素環誘導体。

【0010】

【化4】

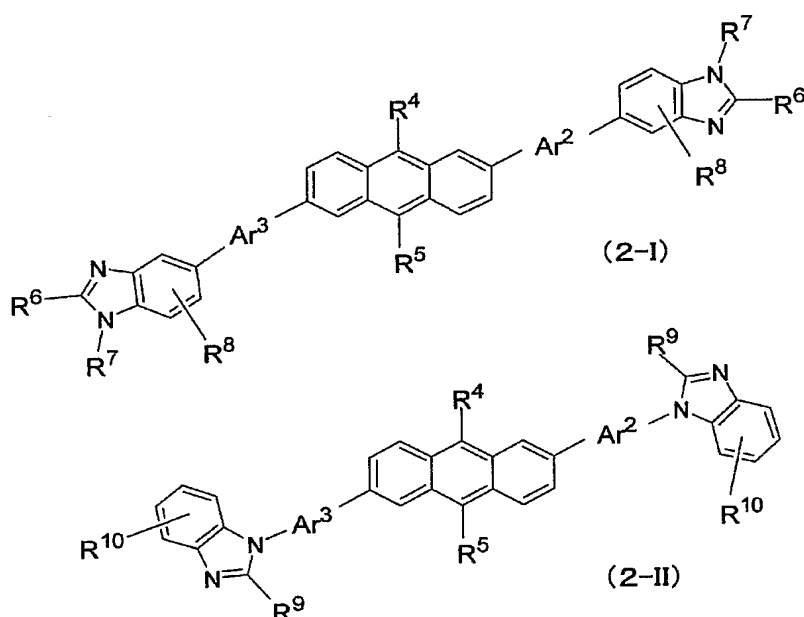


(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。ただし、 R^1 および R^2 は同時に水素原子ではない。 R^3 は、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアルコキシ基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。 R^6 および R^9 は、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。 R^7 は、水素原子、置換または無置換の脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。 R^8 および R^{10} は、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアルコキシ基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。 Ar^1 は、置換または無置換のアリーレン基、置換または無置換のヘテロアリーレン基、および2価の置換または無置換の脂肪族炭化水素基から選ばれる基を示す。)

3. 一般式(A-2)で表される含窒素複素環誘導体が、下記一般式(2-I)または(2-II)で表される上記1に記載の含窒素複素環誘導体。

【0011】

【化5】



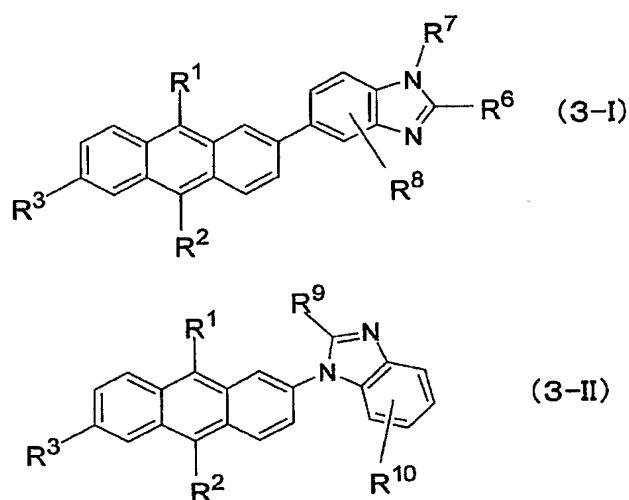
(式中、 R^4 および R^5 は、上記 R^1 および R^2 と同様である。 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は上記と同様である。 Ar^2 および Ar^3 は、それぞれ独立に上記 Ar^1 と同様である。)

【0012】

4. 一般式(A-1)で表される含窒素複素環誘導体が、下記一般式(3-I)または(3-II)で表される上記1に記載の含窒素複素環誘導体。

【0013】

【化6】



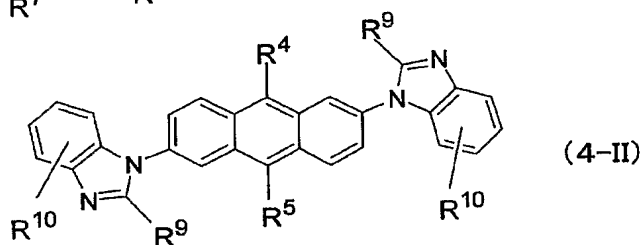
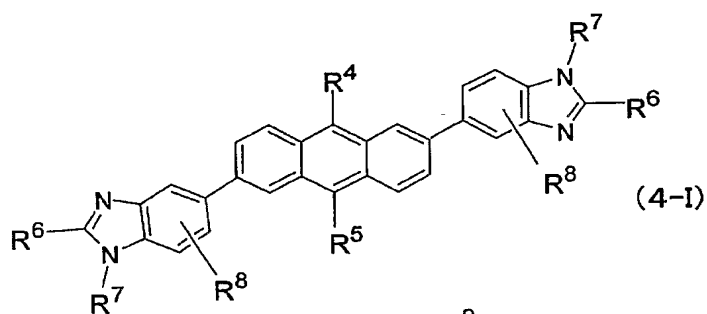
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は上記と同様である。)

【0014】

5. 一般式(A-2)で表される含窒素複素環誘導体が、下記一般式(4-I)または(4-II)で表される上記1に記載の含窒素複素環誘導体。

【0015】

【化7】



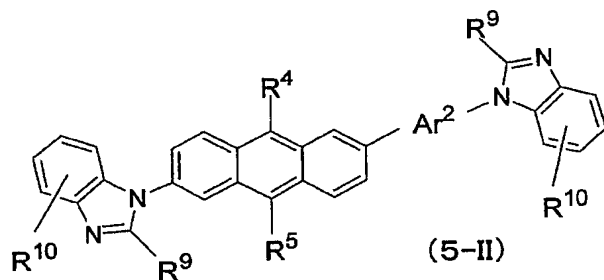
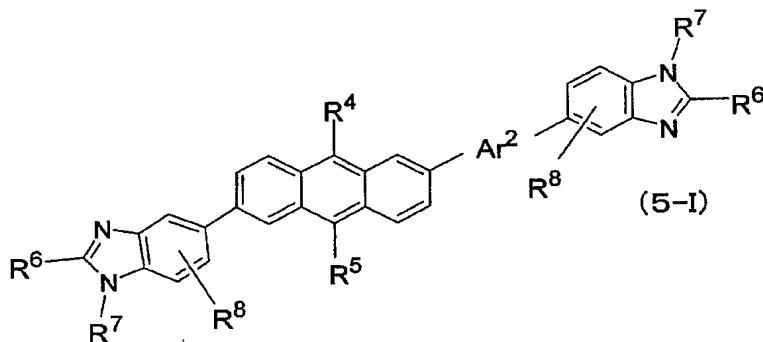
(式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は上記と同様である。)

【0016】

6. 一般式(A-2)で表される含窒素複素環誘導体が、下記一般式(5-I)または(5-II)で表される上記1に記載の含窒素複素環誘導体。

【0017】

【化8】



(式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および Ar^2 は上記と同様である。)

【0018】

7. 一般式(A-3)において、 R^{7a} が置換または無置換の脂肪族炭化水素基であるか、一般式(A-1)または(A-2)において、 $Ar^{1a} \sim Ar^{3a}$ が2価の置換または無置換の脂肪族炭化水素基である上記1に記載の含窒素複素環誘導体。

8. 一般式(1-I)、(2-I)、(3-I)、(4-I)または(5-I)において、 R^7 が、置換または無置換の脂肪族炭化水素基であるか、 $Ar^1 \sim Ar^3$ が2価の置換

または無置換の脂肪族炭化水素基である上記 2～6 のいずれかに記載の含窒素複素環誘導体。

9. 一般式 (1-II)、(2-II)、(3-II)、(4-II) または (5-II) において、 $Ar^1 \sim Ar^3$ が 2 価の置換または無置換の脂肪族炭化水素基である上記 2～6 のいずれかに記載の含窒素複素環誘導体。

10. 陰極と陽極間に少なくとも発光層を有する一層または複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも一層が、上記 1～9 のいずれかに記載の含窒素複素環誘導体を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

11. 含窒素複素環誘導体を、主として発光帯域に含有する上記 10 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

12. 含窒素複素環誘導体を、発光層に含有する上記 10 または 11 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

13. 有機薄膜層が電子注入層および／または電子輸送層を有し、含窒素複素環誘導体が、電子注入層材料および／または電子輸送層材料である上記 10 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

14. 電子注入層および／または電子輸送層が還元性ドーパントを含む上記 13 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

15. 還元性ドーパントが、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物、希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体および希土類金属の有機錯体からなる群から選ばれる一種または二種以上の物質である上記 14 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の効果】

【0019】

本発明の含窒素複素環誘導体を有機 EL 素子の有機薄膜層の少なくとも一層に用いることにより、低電圧でありながら、高発光輝度で、発光効率が極めて高い有機 EL 素子が得られる。

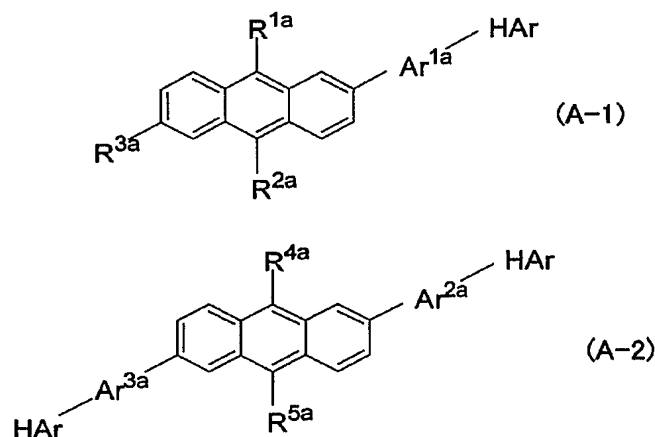
【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明の含窒素複素環誘導体は、下記一般式 (A-1) または (A-2) で表されるものである。

【0021】

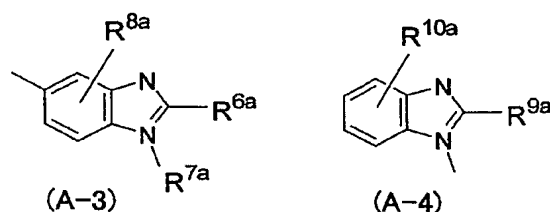
【化 9】



【式中、 $R^{1a} \sim R^{5a}$ は置換基を示し、 $Ar^{1a} \sim Ar^{3a}$ は単結合または 2 価の連結基を示す

。HArは下記一般式(A-3)または(A-4)で表される基を示す。

【化10】



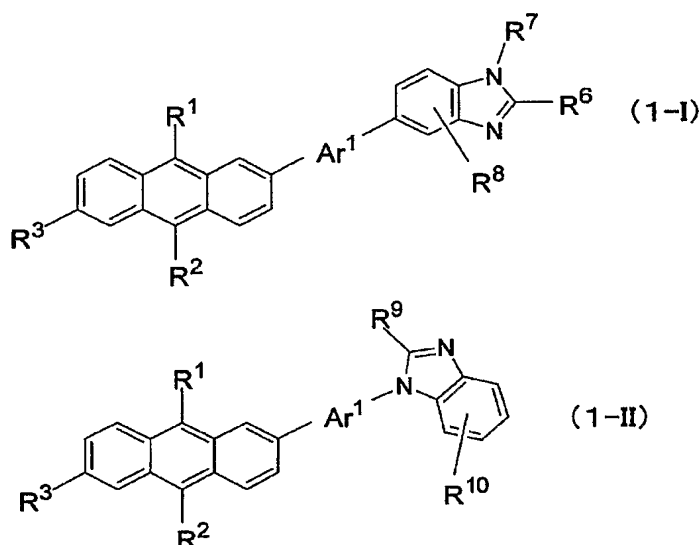
(式中、R^{6a}～R^{10a}は置換基を示す。)

【0022】

上記一般式(A-1)または(A-2)で表される含窒素複素環誘導体のうち、下記一般式(1-I)～(5-II)で表されるものが好ましい。

【0023】

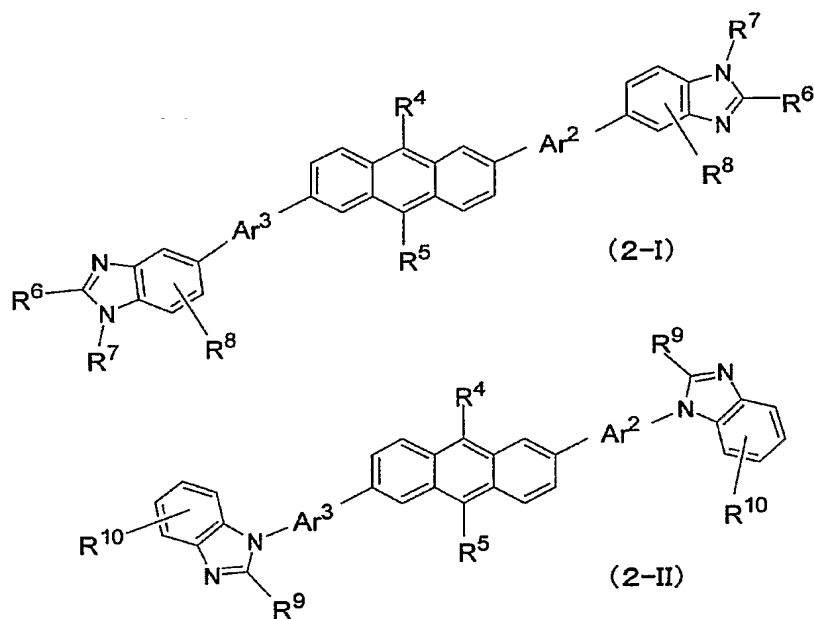
【化11】



(式中、R¹およびR²は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。ただし、R¹およびR²は同時に水素原子ではない。R³は、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアルコキシ基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。R⁶およびR⁹は、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。R⁷は、水素原子、置換または無置換の脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。R⁸およびR¹⁰は、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の脂肪族炭化水素基、置換または無置換のアルコキシ基、置換または無置換のアリール基、および置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。Ar¹は、置換または無置換のアリーレン基、置換または無置換のヘテロアリーレン基、および2価の置換または無置換の脂肪族炭化水素基から選ばれる基を示す。)

【0024】

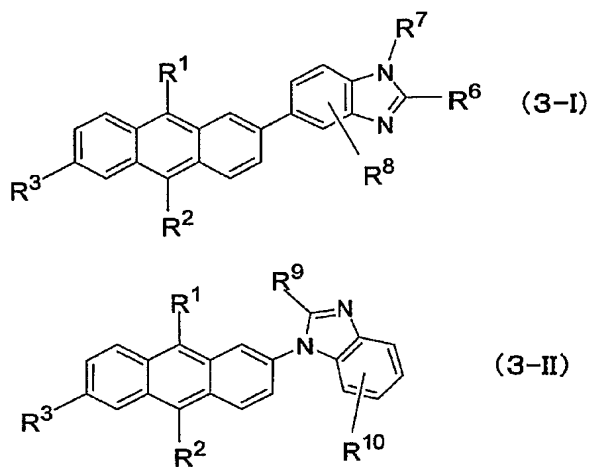
【化 1 2】



(式中、 R^4 および R^5 は、上記 R^1 および R^2 と同様である。 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は上記と同様である。 Ar^2 および Ar^3 は、それぞれ独立に上記 Ar^1 と同様である。)

【0025】

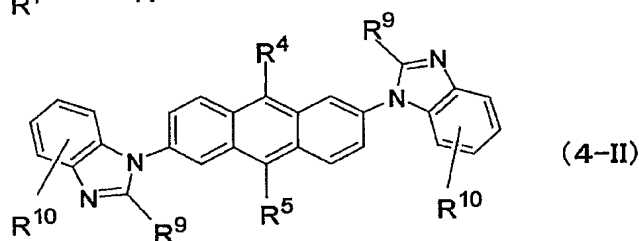
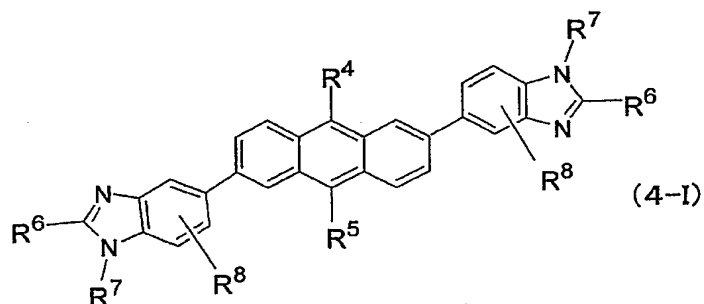
【化 1 3】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は上記と同様である。)

【0026】

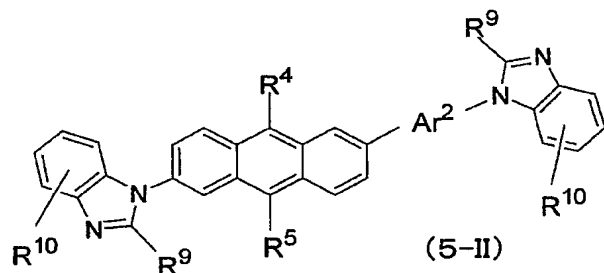
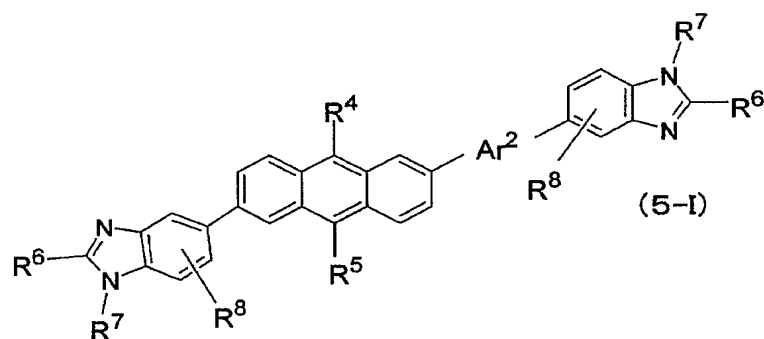
【化14】



(式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は上記と同様である。)

【0027】

【化15】



(式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および Ar^2 は上記と同様である。)

【0028】

上記一般式(A-1)または(A-2)で表される含窒素複素環誘導体のうち、一般式(A-3)において、 R^{7a} が置換または無置換の脂肪族炭化水素基であるか、一般式(A-1)または(A-2)において、 $Ar^{1a} \sim Ar^{3a}$ が2価の置換または無置換の脂肪族炭化水素基であるものが好ましい。また、一般式(1-I)、(2-I)、(3-I)、(4-I)または(5-I)で表される含窒素複素環誘導体のうち、 R^7 が、置換または無置換の脂肪族炭化水素基であるか、 $Ar^1 \sim Ar^3$ が2価の置換または無置換の脂肪族炭化水素基である含窒素複素環誘導体が好ましい。さらに、一般式(1-II)、(2-II)、(3-II)、(4-II)または(5-II)で表される含窒素複素環誘導体のうち、 $Ar^1 \sim Ar^3$ が2価の置換または無置換の脂肪族炭化水素基である含窒素複素環誘導体が好ま

しい。

ここで、上記一般式(1-I)～(5-II)における R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 および R^{10} のハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ、好ましくはフッ素である。

R^1 ～ R^{10} の無置換の脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～40のアルキル基、炭素数2～40のアルキニル基、炭素数2～40アルケニル基などが挙げられる。アルキル基としては、メチル基、エチル基、1-プロピル基、2-プロピル基、1-ブチル基、2-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、2-エチルヘキシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ノルボルニル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基などが挙げられ、好ましくは、メチル基、エチル基、1-プロピル基、2-プロピル基、1-ブチル基、2-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基である。

アルキニル基としては、エチニル基、メチルエチニル基などが挙げられ、好ましくは、エチニル基である。アルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、オレイル基、エイコサペンタエニル基、ドコサヘキサエニル基などが挙げられ、好ましくは、ビニル基、プロペニル基である。

【0029】

上記脂肪族炭化水素基は置換基を有してもよく、置換基としては、例えば、アリール基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニル基、p-メチルフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。）
、アミノ基（好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～12、特に好ましくは炭素数0～6であり、例えばアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジベンジルアミノ基等が挙げられる。）
、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。）
、アリールオキシ基（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルオキシ基、2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。）
、アシル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばアセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基等が挙げられる。）
、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。）
、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、特に好ましくは炭素数7～10であり、例えばフェニルオキシカルボニル基等が挙げられる。）
、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。）
、アシルアミノ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等が挙げられる。）

【0030】

アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。）
、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。）
、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等が挙げられる。）
、スルファモイル基（好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～16、特に好ましくは炭素数0～12であり、例えばスルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基等が挙げられる。）
、カルバモイル基（好ましく

は炭素数 1~20、より好ましくは炭素数 1~16、特に好ましくは炭素数 1~12 であり、例えばカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等が挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは炭素数 1~16、特に好ましくは炭素数 1~12 であり、例えばメチルチオ基、エチルチオ基等が挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数 6~20、より好ましくは炭素数 6~16、特に好ましくは炭素数 6~12 であり、例えばフェニルチオ基等が挙げられる。)、

【0031】

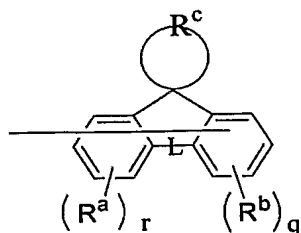
スルホニル基(好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは炭素数 1~16、特に好ましくは炭素数 1~12 であり、例えばメシル基、トシル基等が挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは炭素数 1~16、特に好ましくは炭素数 1~12 であり、例えばメタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基等が挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは炭素数 1~16、特に好ましくは炭素数 1~12 であり、例えばウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基等が挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは炭素数 1~16、特に好ましくは炭素数 1~12 であり、例えばジエチルリン酸アミド基、フェニルリン酸アミド基等が挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~12 であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含むものであり具体的には例えばイミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、チエニル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、カルバゾリル基等が挙げられる。)、シリル基(好ましくは炭素数 3~40、より好ましくは炭素数 3~30、特に好ましくは炭素数 3~24 であり、例えばトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。))などが挙げられる。これらの置換基はさらに置換されてもよい。また置換基が二つ以上ある場合は、それらは同一でも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成していてもよい。

【0032】

$R^1 \sim R^{10}$ の無置換のアリール基としては、炭素数が 5~60 のものが挙げられ、好ましくはフェニル基、2-ビフェニリル基、3-ビフェニリル基、4-ビフェニリル基、ターフェニリル基、3,5-ジフェニルフェニル基、3,4-ジフェニルフェニル基、ペンタフェニルフェニル基、フルオレニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-アントリル基、2-アントリル基、9-フェナントリル基、1-ピレニル基、クリセニル基、ナフタセニル基、コロニル基、10-フェニルーアントラセン-9-イル基、10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル基、12-フェニル-クリセン-6-イル基、(10-フェニルーアントラセン-9-イル)-4-フェニル基、(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-4-フェニル基、スピロ芳香環基である。スピロ芳香環基とは下記一般式

【0033】

【化16】



(式中、 R^a および R^b は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換または無置換の芳

香環、および置換または無置換の複素環から選ばれる基を示す。 R^c は環状構造を形成する原子団を示す。 R^a と R^b は互いに結合し、環を形成してもよい。 r および q はそれぞれ0~4の整数である。)

【0034】

で表される化合物である。スピロ芳香環基としては、例えばスピロ(シクロヘキサン-1, 9'-フルオレン)-2'-イル基、スピロ(シクロペンタン-1, 9'-フルオレン)-2'-イル基、スピロ(インデン-1, 9'-フルオレン)-2'-イル、ジスピロ(ビスフルオレン-9, 10, 9', 9''-9, 9, 10, 10-テトラヒドロアントラセン)-2-イル基、ジスピロ(ビスフルオレン-9, 10, 9', 9''-9, 9, 10, 10-テトラヒドロアントラセン)-2'-イル基、9, 9'-スピロビフルオレン-2-イル基などが挙げられる。

【0035】

上記アリール基は置換基を有してもよく、置換基としては、例えばアルキル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~8であり、例えばビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基等が挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばプロパルギル基、3-ペンチニル基等が挙げられる。)、アミノ基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~12、特に好ましくは炭素数0~6であり、例えばアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジベンジルアミノ基等が挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルオキシ基、2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばアセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基等が挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~10であり、例えばフェニルオキシカルボニル基等が挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等が挙げられる。)、

【0036】

アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等が挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~16、特に好ましくは炭素数0~12であり、例えばスルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基等が挙げられる。)、カルバモイル基(好ましく

は炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等が挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメチルチオ基、エチルチオ基等が挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルチオ基等が挙げられる。)、

【0037】

スルホニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメシル基、トシル基等が挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基等が挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基等が挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばジエチルリン酸アミド基、フェニルリン酸アミド基等が挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含むものであり具体的には例えばイミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、チエニル基、ピペリジル、モルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、カルバゾリル基等が挙げられる。)、シリル基(好ましくは炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは炭素数3~24であり、例えばトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。))などが挙げられる。これらの置換基はさらに置換されてもよい。また置換基が二つ以上ある場合は、同一でも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成していてもよい。

【0038】

$R^1 \sim R^{10}$ の無置換のヘテロアリール基としては、炭素数3~60のものが挙げられ、好ましくは、フラン、チオフエン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、オキサジアゾール、ピリジン、ピラジン、トリアジン、ベンゾフラン、ジベンゾフラン、ベンゾチオフエン、ジベンゾチオフエン、カルバゾール、ベンズイミダゾールおよびイミダゾピリジンなどの残基から選ばれる基が挙げられる。

上記ヘテロアリール基は置換基を有してもよく、置換基としては、例えばアルキル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基等が挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばプロパルギル基、3-ペンチニル基等が挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル基、p-メチルフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。)、アミノ基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~12、特に好ましくは炭素数0~6であり、例えばアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジベンジルアミノ基等が挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。)、アリールオキシ基(好

ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルオキシ基、2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばアセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基等が挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、特に好ましくは炭素数7～10であり、例えばフェニルオキシカルボニル基等が挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等が挙げられる。)、

【0039】

アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等が挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～16、特に好ましくは炭素数0～12であり、例えばスルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基等が挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等が挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメチルチオ基、エチルチオ基等が挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルチオ基等が挙げられる。)、

【0040】

スルホニル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメシル基、トシル基等が挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基等が挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基等が挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばジエチルリン酸アミド基、フェニルリン酸アミド基等が挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、シリル基(好ましくは炭素数3～40、より好ましくは炭素数3～30、特に好ましくは炭素数3～24であり、例えばトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。))などが挙げられる。これらの置換基はさらに置換されてもよい。また置換基が二つ以上ある場合は、同一でも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成していてもよい。

【0041】

R^3 、 R^8 および R^{10} の無置換のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、1-

プロピルオキシ基、2-プロピルオキシ基、1-ブチルオキシ基、2-ブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、1-アダマンチルオキシ基、2-アダマンチルオキシ基、ノルボルニルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、ベンジロキシ基、 α , α -ジメチルベンジロキシ基、2-フェニルエトキシ基、1-フェニルエトキシ基などが挙げられる。

【0042】

上記アルコキシ基は置換基を有してもよく、置換基としては、アルケニル基（好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基等が挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニル基等が挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル基、p-メチルフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。）、アミノ基（好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~12、特に好ましくは炭素数0~6であり、例えばアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジベンジルアミノ基等が挙げられる。）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルオキシ基、2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。）、アシル基（好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばアセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基等が挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル基等が挙げられる。）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~10であり、例えばフェニルオキシカルボニル等が挙げられる。）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等が挙げられる。）、

【0043】

アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等が挙げられる。）、スルファモイル基（好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~16、特に好ましくは炭素数0~12であり、例えばスルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基等が挙げられる。）、カルバモイル基（好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等が挙げられる。）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメチルチオ基、エチルチオ基等が挙げられる。）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルチオ基等が挙げられる。）、

【0044】

スルホニル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメシル基、トシル基等が挙げられる。）、スルフィニル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基等が挙げられる。）、ウレイド基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基等が挙げられる。）、リン酸アミド基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばジエチルリン酸アミド基、フェニルリン酸アミド基等が挙げられる。）、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキシカルボキシ基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含むものであり、具体的には例えばイミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、チエニル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、カルバゾリル基等が挙げられる。）、シリル基（好ましくは炭素数3～40、より好ましくは炭素数3～30、特に好ましくは炭素数3～24であり、例えばトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。）などが挙げられる。これらの置換基はさらに置換されてもよい。また置換基が二つ以上ある場合は、同一でも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成していてもよい。

【0045】

$Ar^1 \sim Ar^3$ のアリーレン基とは、2価の芳香族基であり、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、ピフェニレン基、ターフェニレン基、ピレニレン基、クリセニレン基、フルオレニレン基、スピロフルオレニレン基等が挙げられ、好ましくはフェニレン基である。アリーレン基は置換基を有してもよく、上記アリーレン基の置換基の例として挙げたものが適用できる。

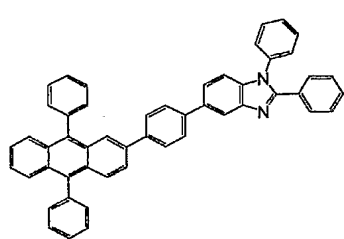
ヘテロアリーレン基とは、2価の複素環基であり、例えば、チオフェン環、フラン環、セレノフェン環、ピリジン環、ピラジン環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、トリアゾール環等からなる二価基が挙げられる。好ましくは、チオフェン環、ピリジン環、オキサジアゾール環、トリアゾール環である。ヘテロアリーレン基は置換基を有してもよく、ヘテロアリーレン基の置換基の例として挙げたものが適用できる。

$Ar^1 \sim Ar^3$ の2価の脂肪族炭化水素基として例えば、メチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ビニレン基、エチニレン基等が挙げられる。好ましくはメチレン基である。2価の脂肪族炭化水素基は置換基を有してもよく、脂肪族炭化水素基の置換基の例として挙げたものが適用できる。

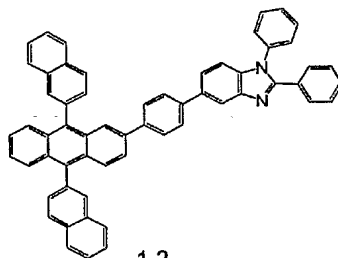
上記一般式(1-I)～(5-II)で表される含窒素複素環誘導体の具体例を以下に示すが、これら例示に限定されるものではない。

【0046】

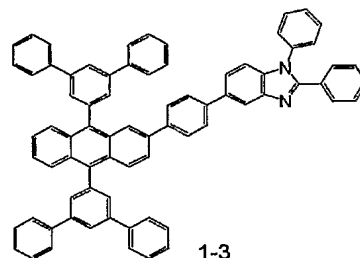
【化 17】



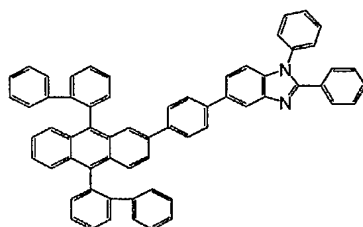
1-1



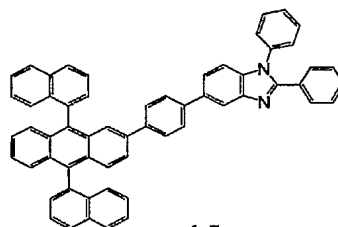
1-2



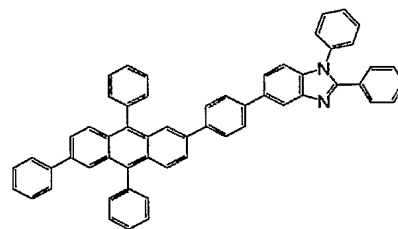
1-3



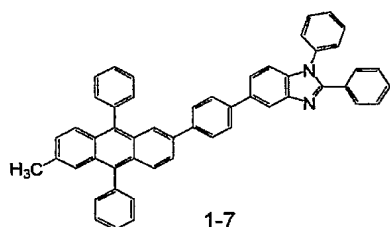
1-4



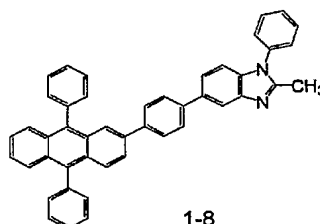
1-5



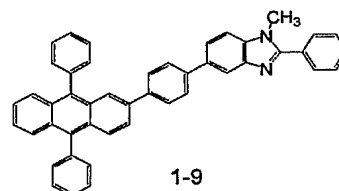
1-6



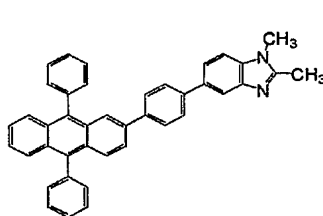
1-7



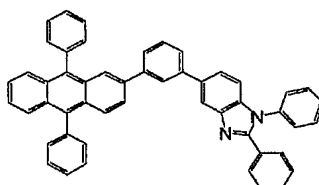
1-8



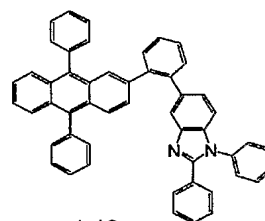
1-9



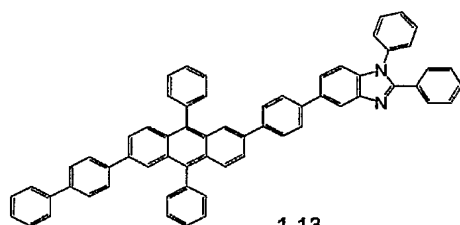
1-10



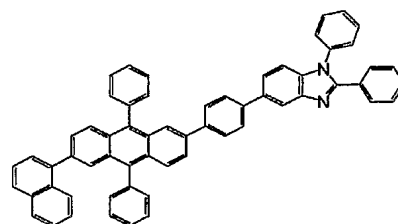
1-11



1-12



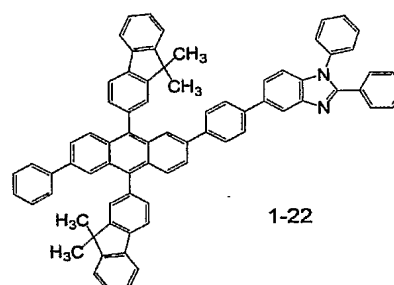
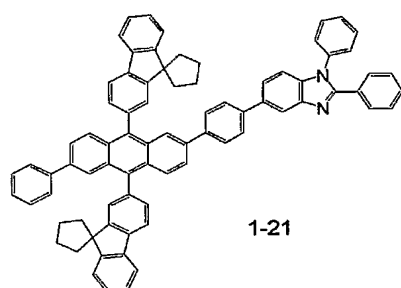
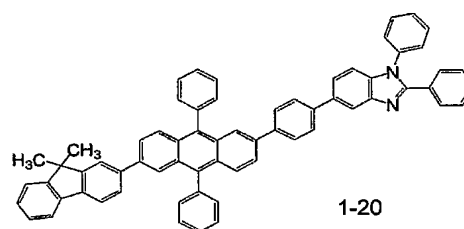
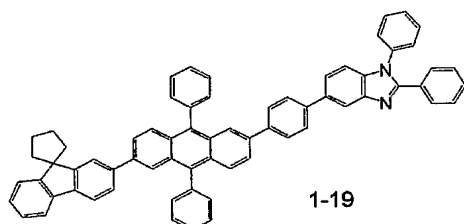
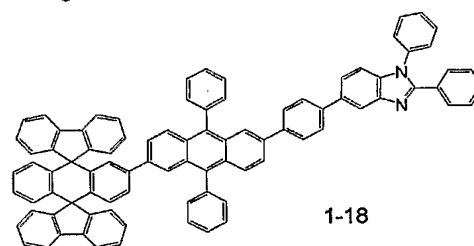
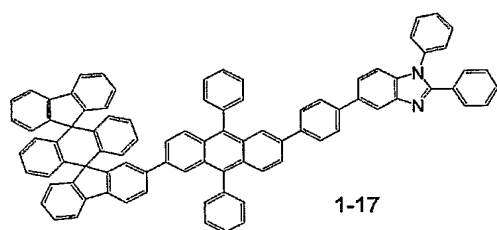
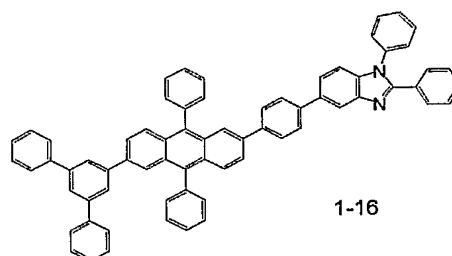
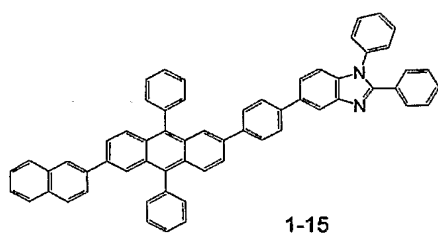
1-13



1-14

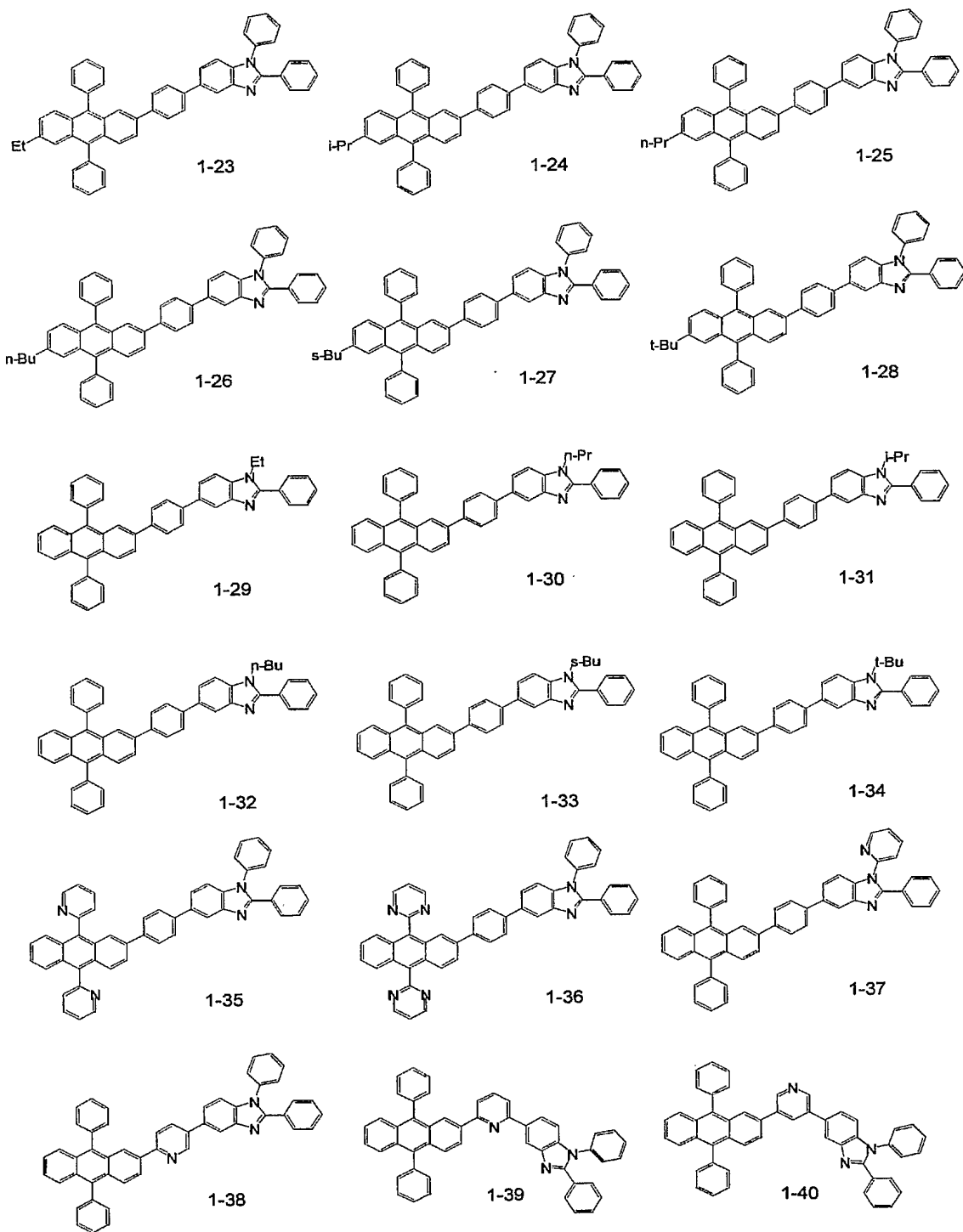
【0047】

【化 18】



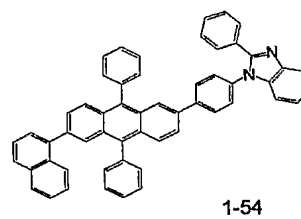
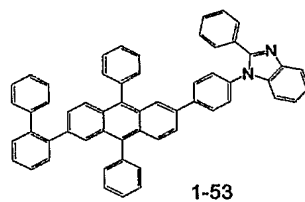
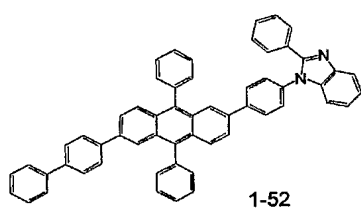
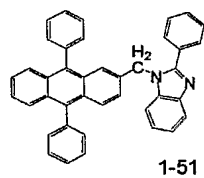
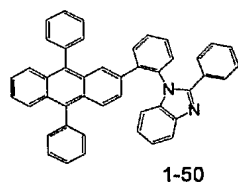
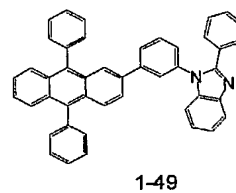
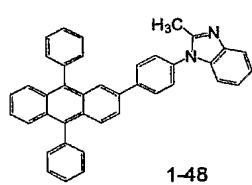
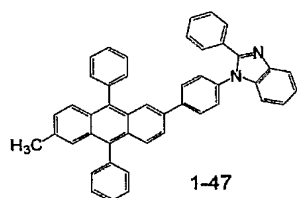
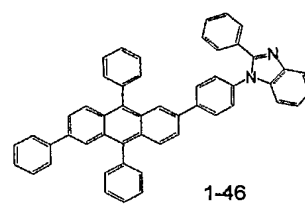
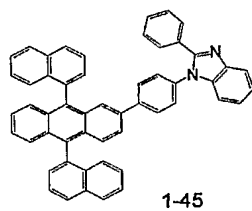
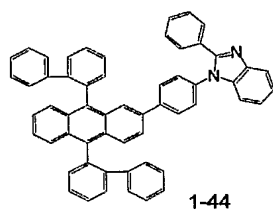
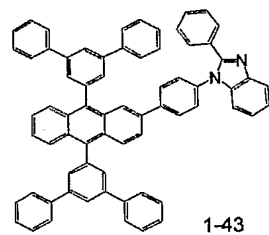
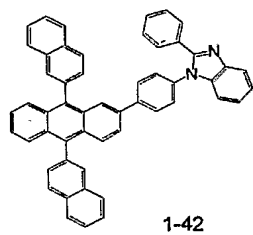
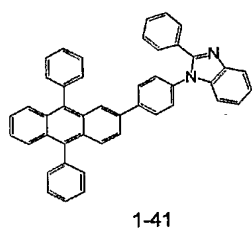
【0048】

【化19】



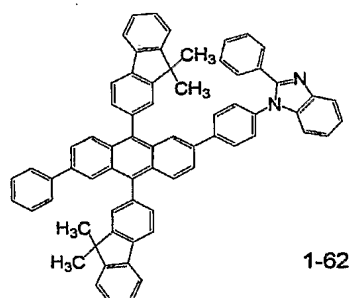
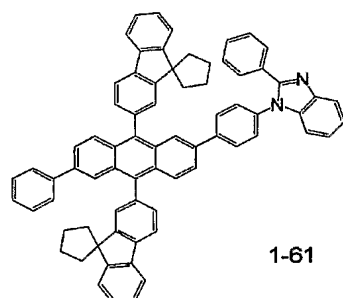
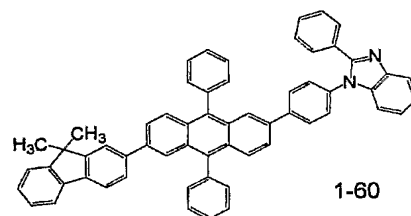
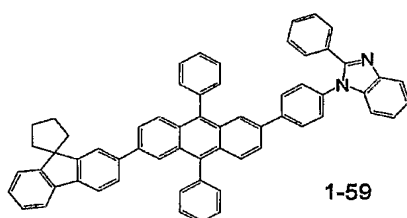
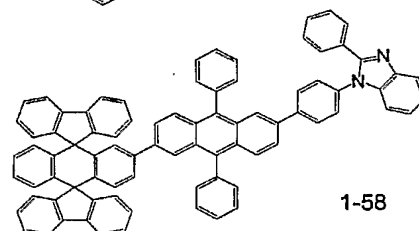
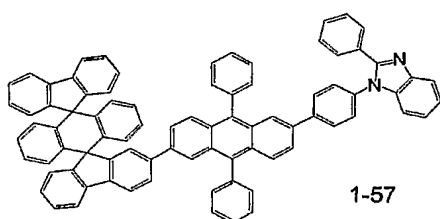
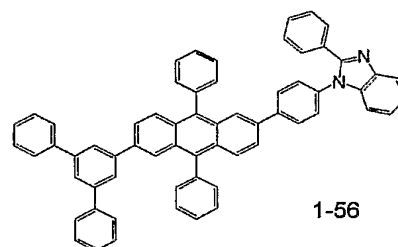
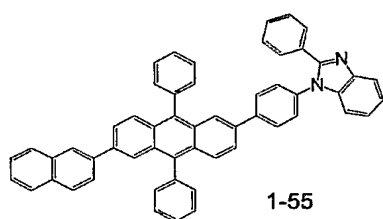
【0049】

【化 20】



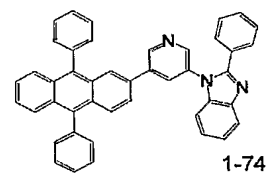
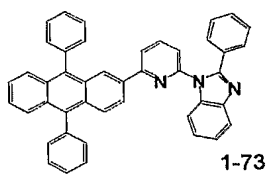
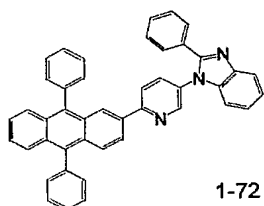
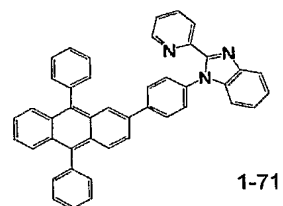
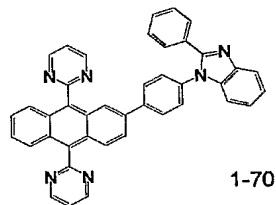
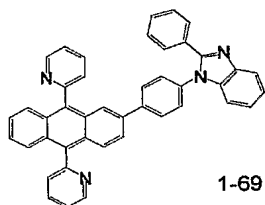
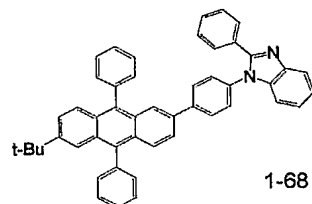
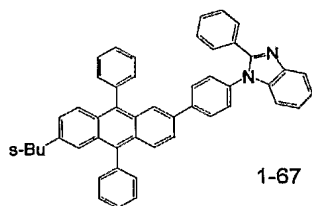
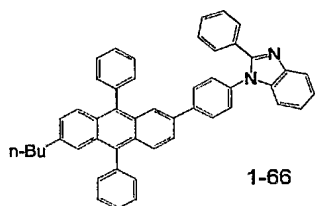
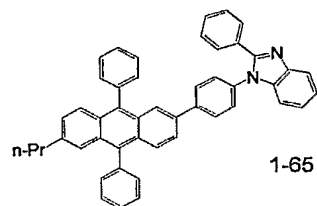
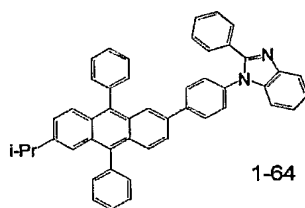
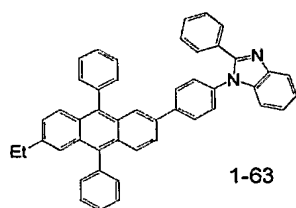
【0050】

【化 21】



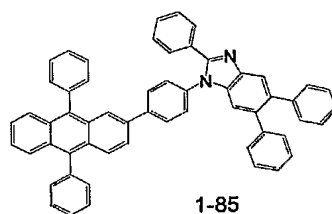
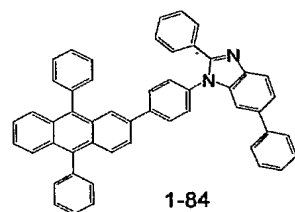
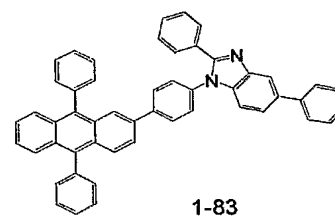
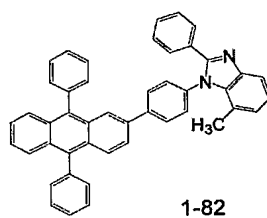
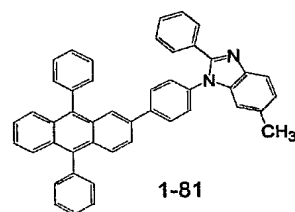
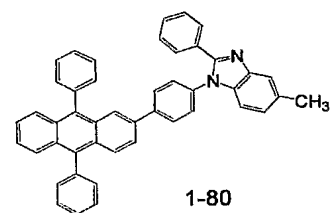
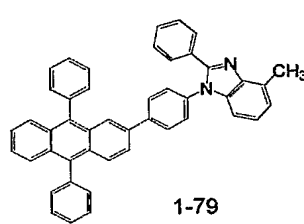
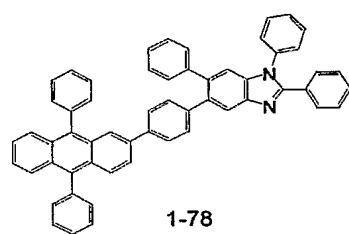
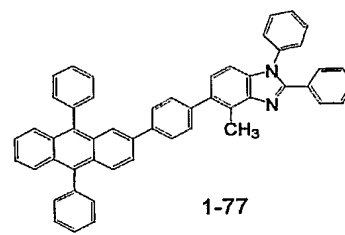
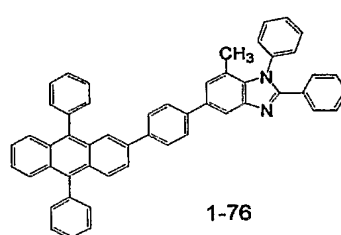
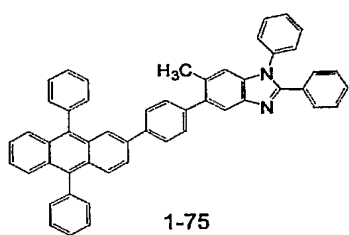
【0051】

【化 2 2】



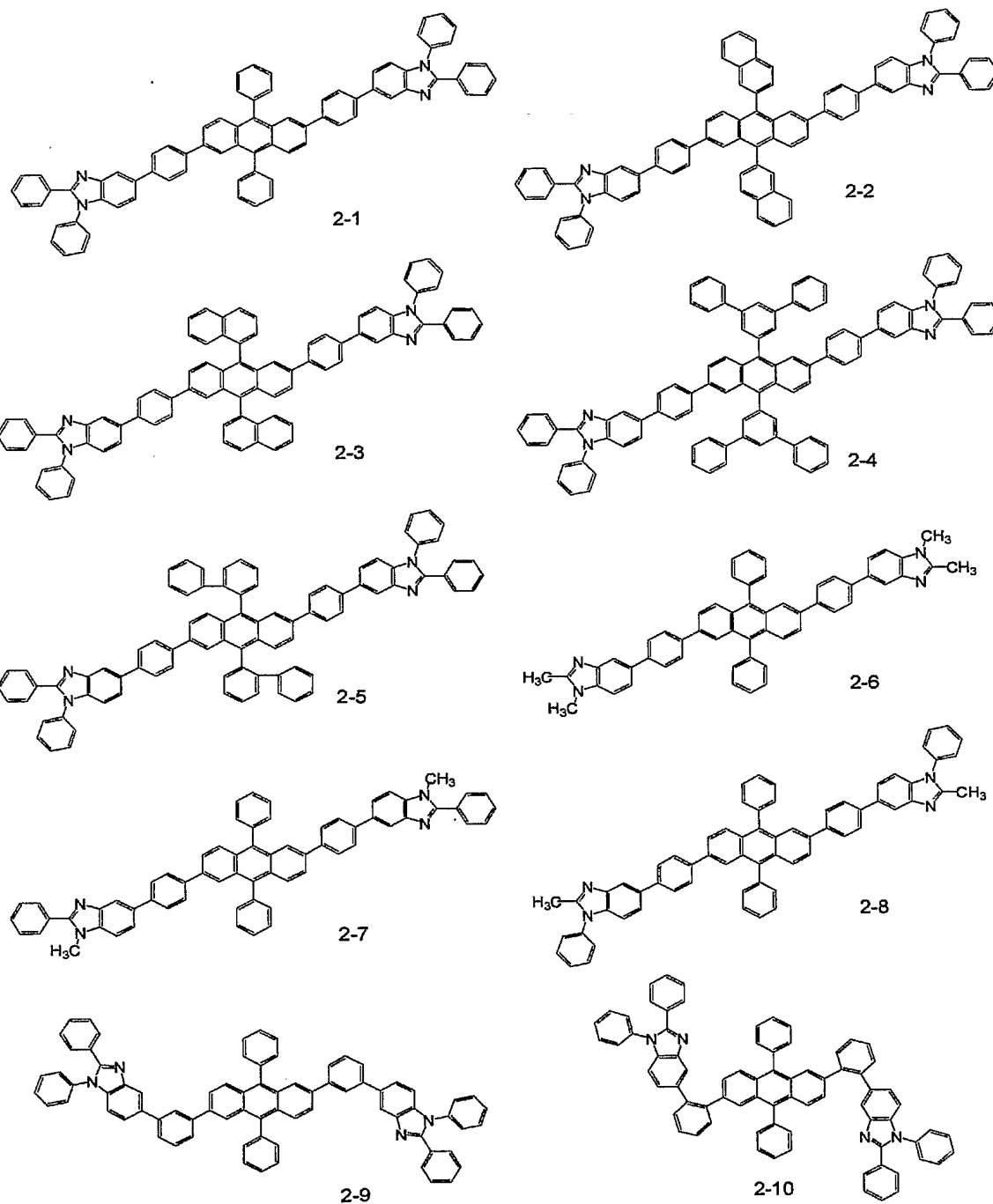
【0052】

【化 23】



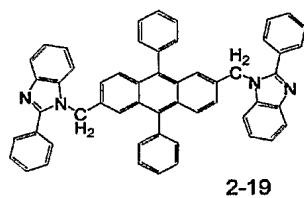
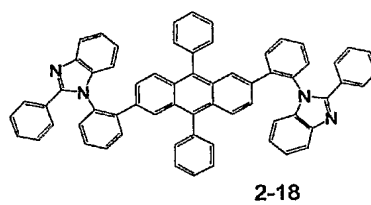
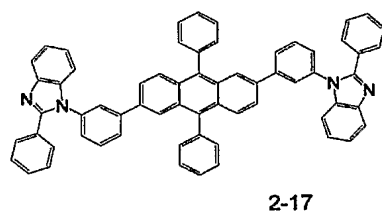
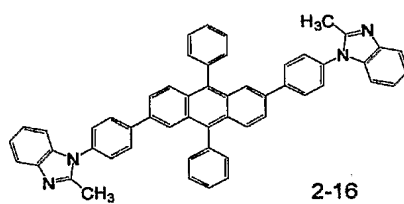
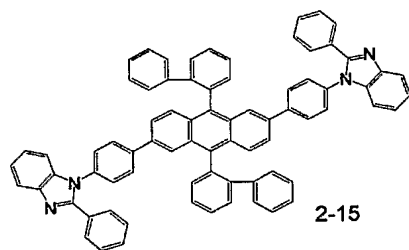
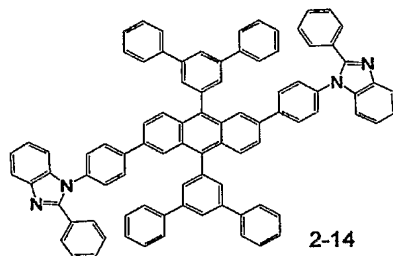
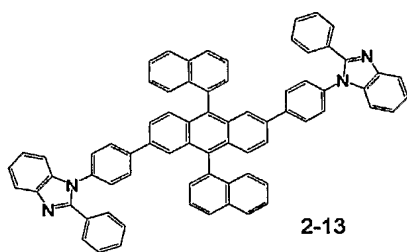
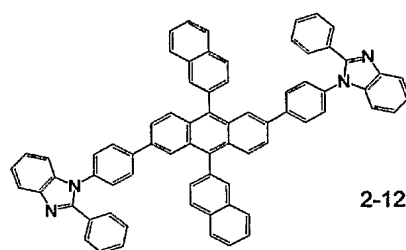
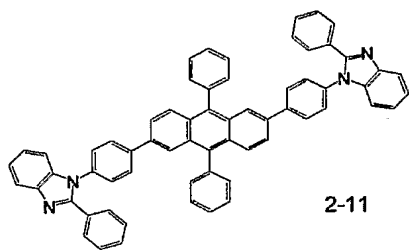
【0053】

【化 2 4】



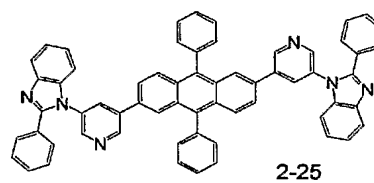
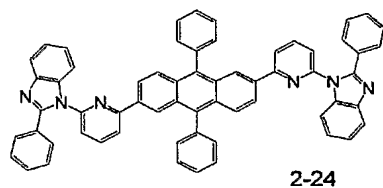
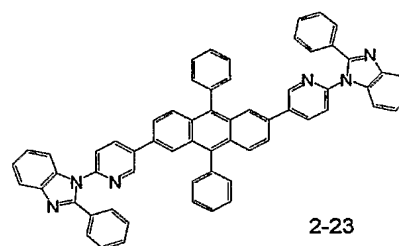
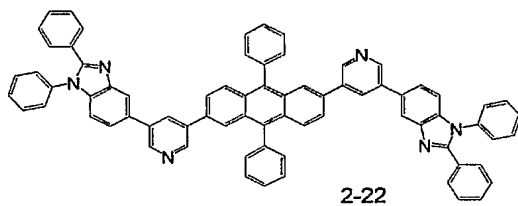
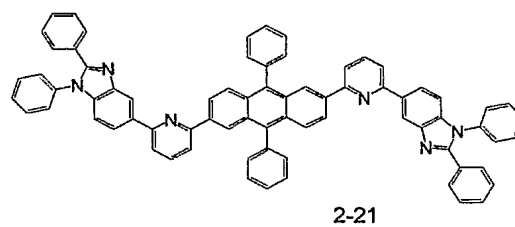
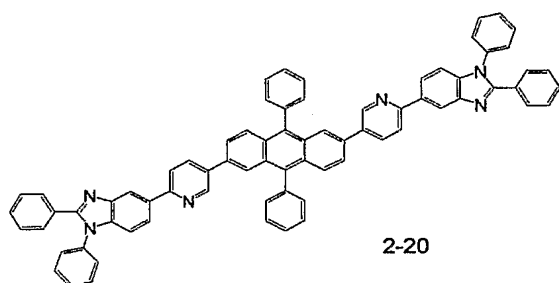
【0054】

【化 25】



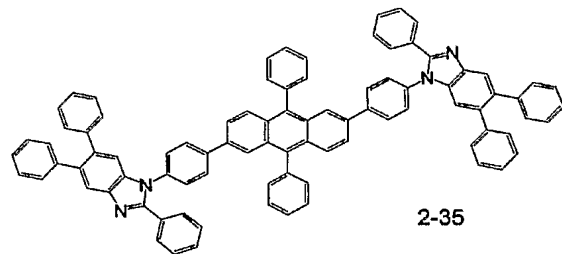
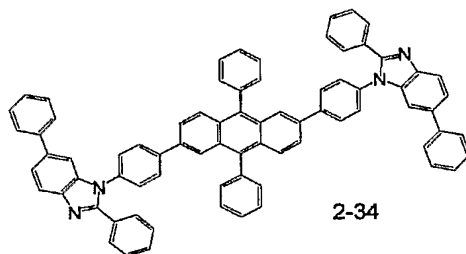
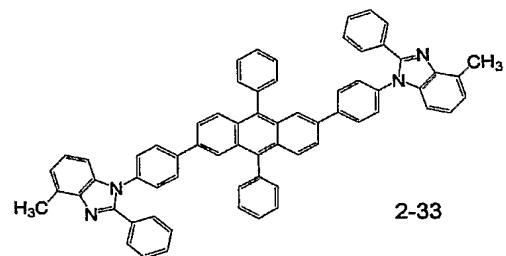
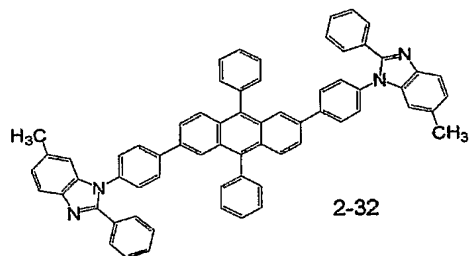
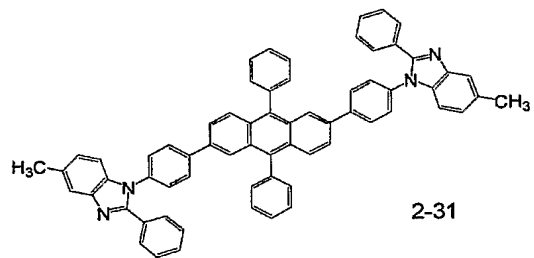
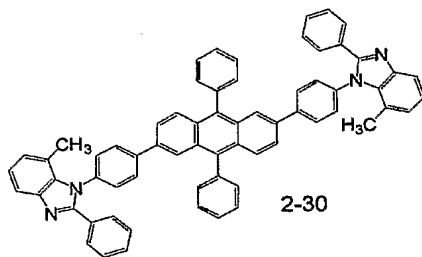
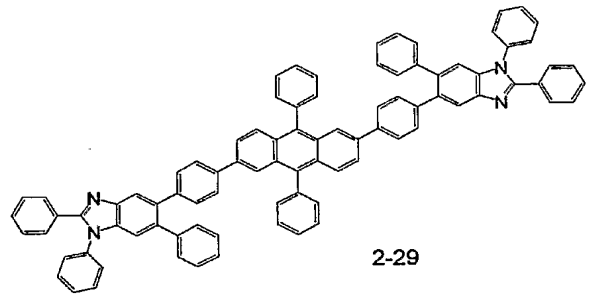
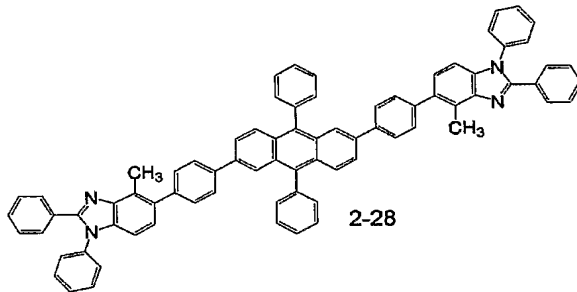
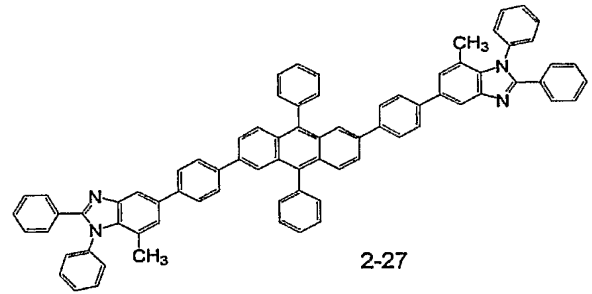
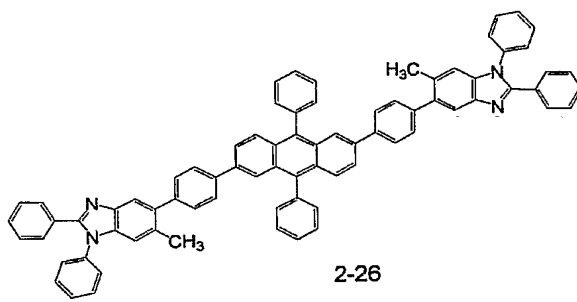
【0055】

【化 26】



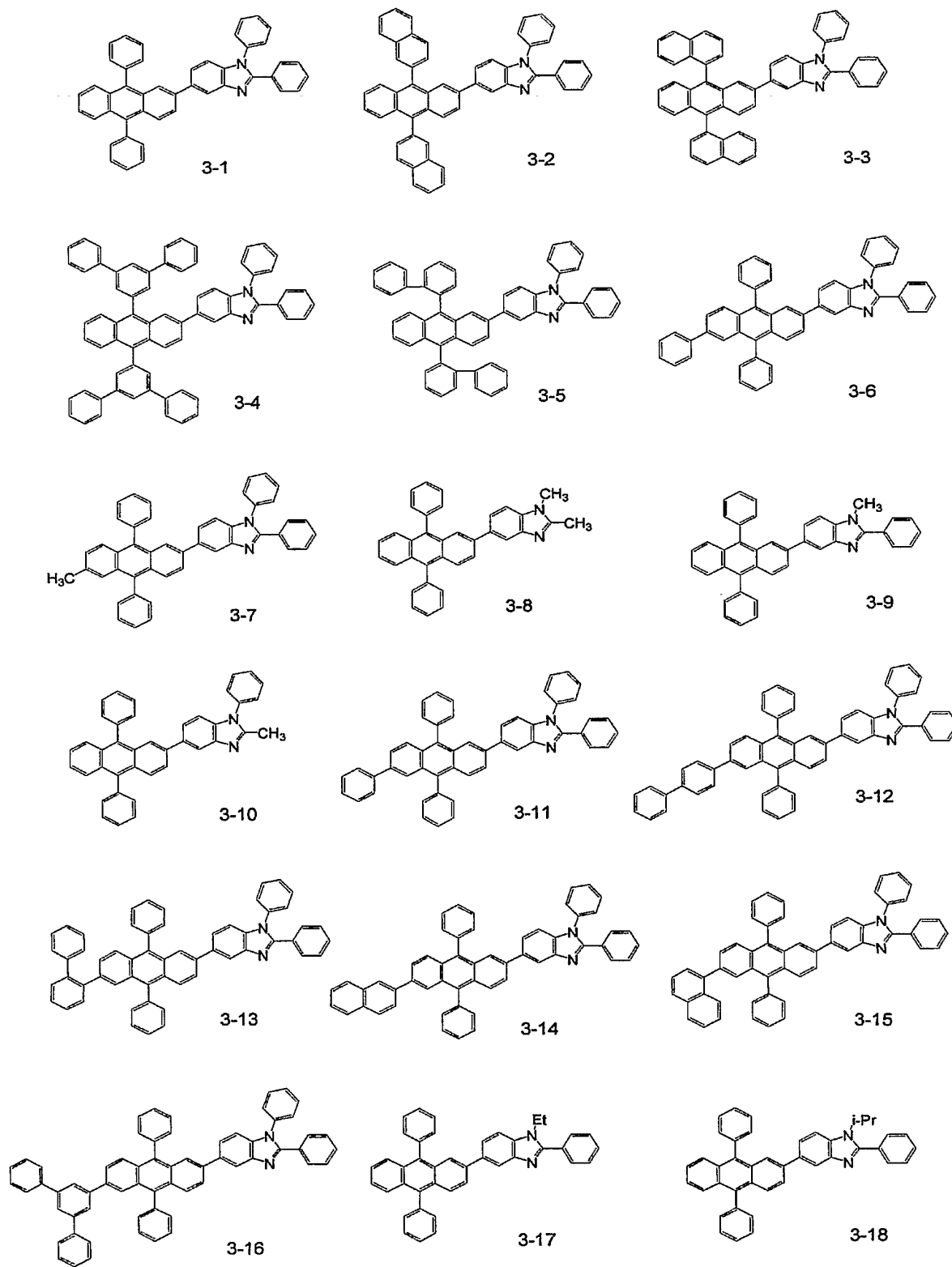
【0056】

【化 27】



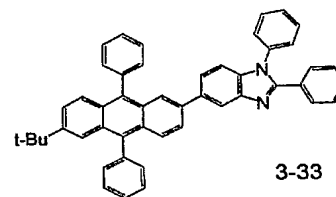
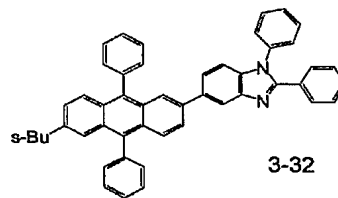
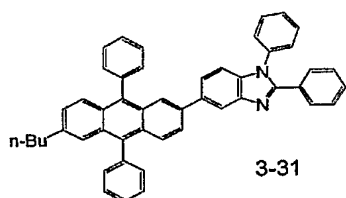
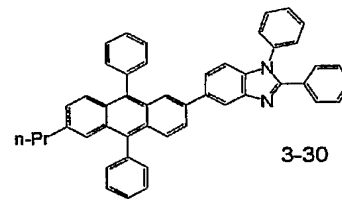
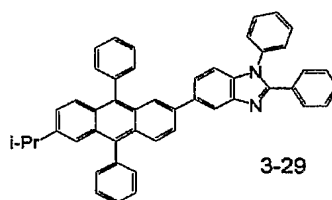
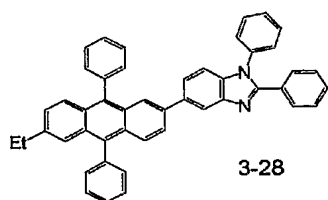
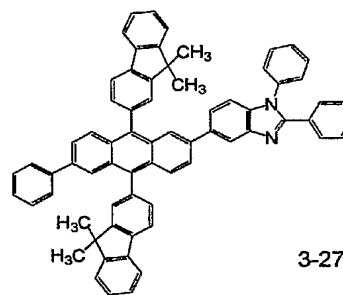
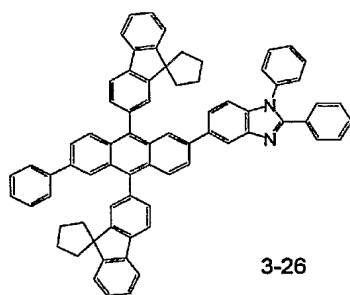
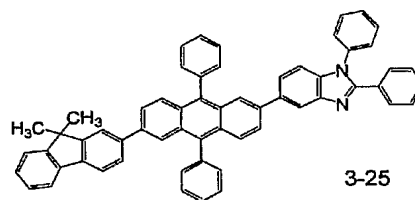
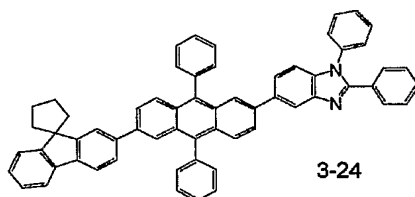
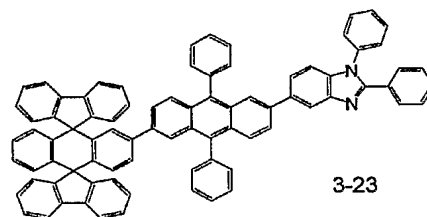
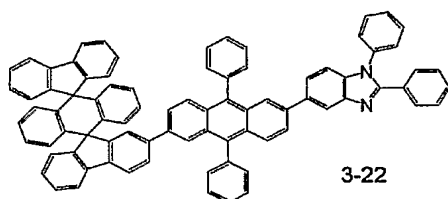
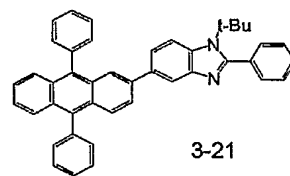
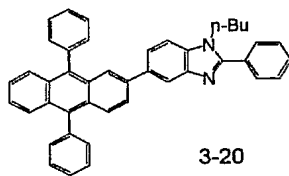
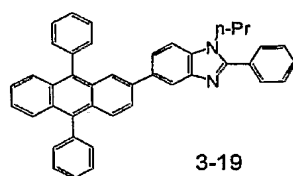
【0057】

【化 28】



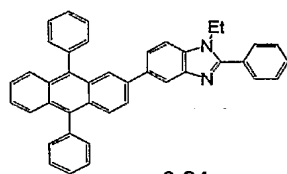
【0058】

【化 29】

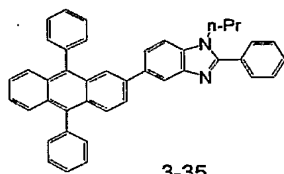


【0059】

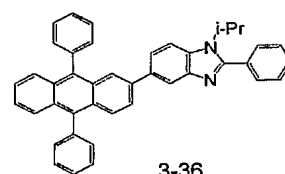
【化 30】



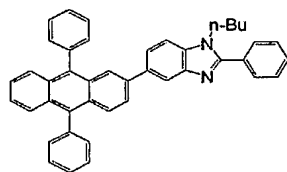
3-34



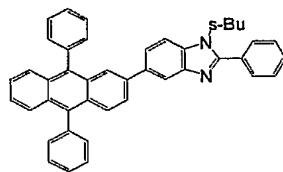
3-35



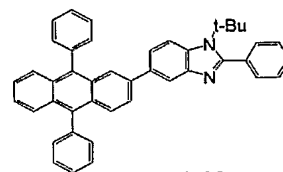
3-36



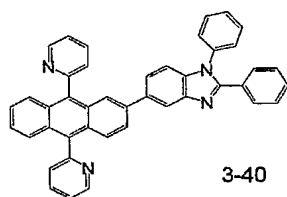
3-37



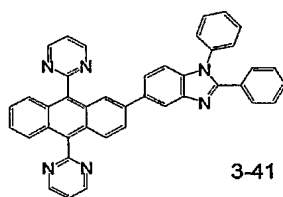
3-38



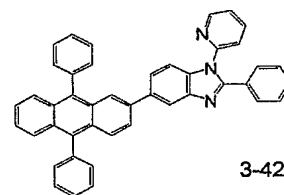
3-39



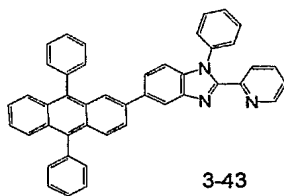
3-40



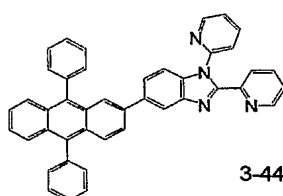
3-41



3-42



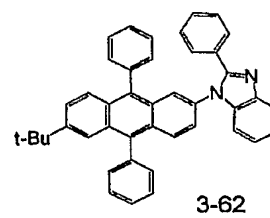
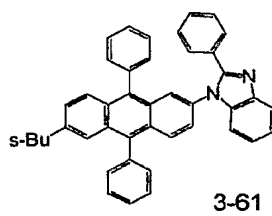
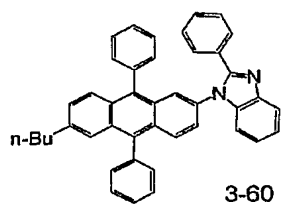
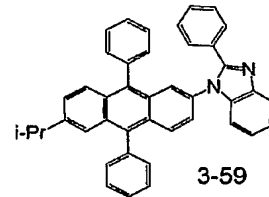
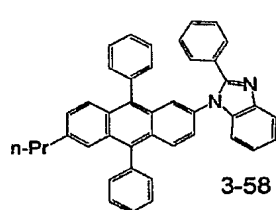
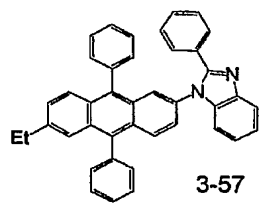
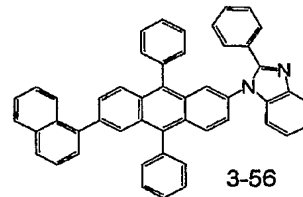
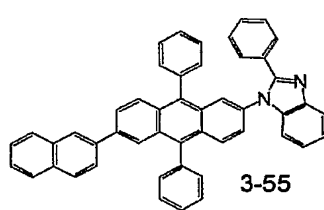
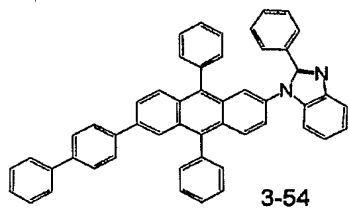
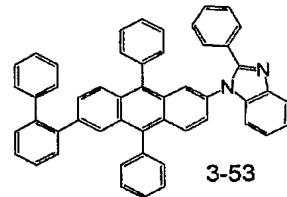
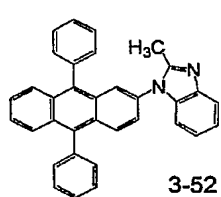
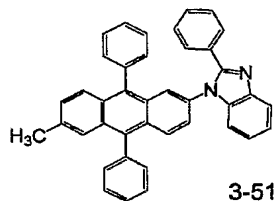
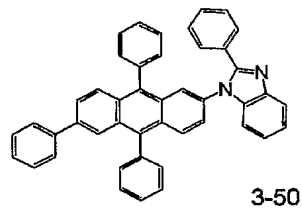
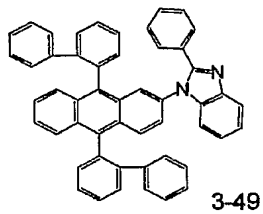
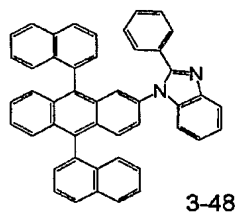
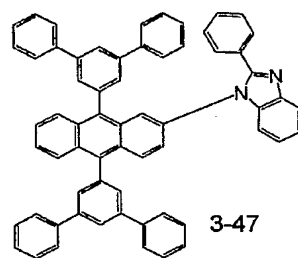
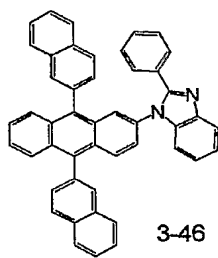
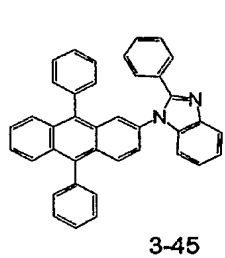
3-43



3-44

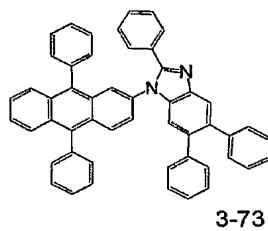
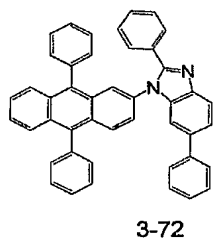
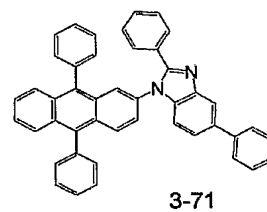
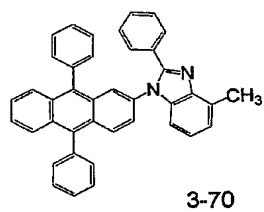
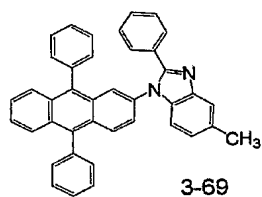
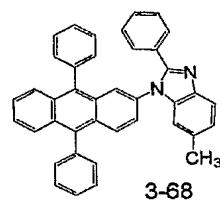
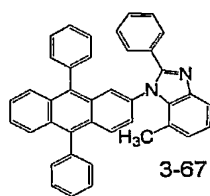
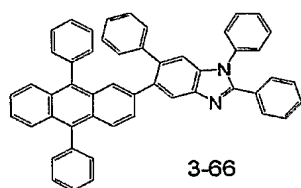
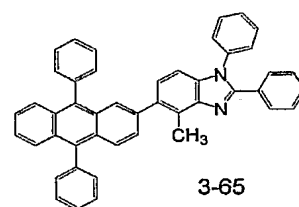
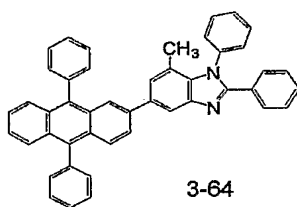
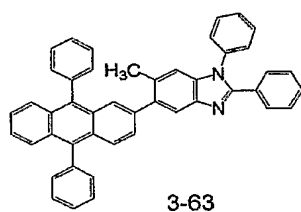
【0060】

【化 31】



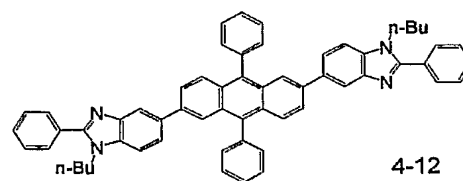
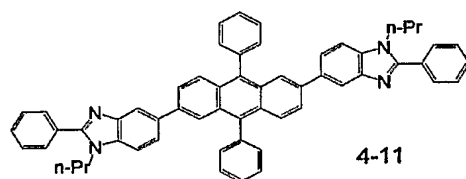
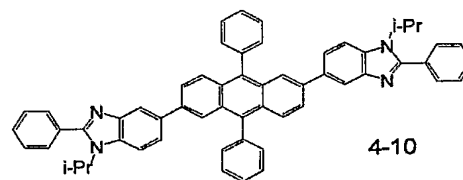
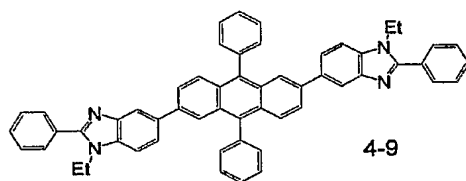
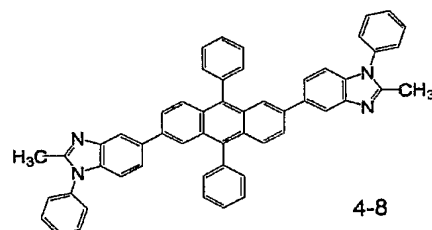
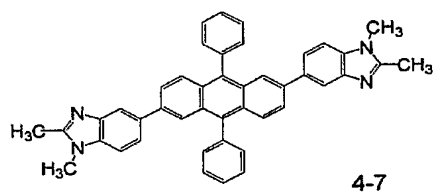
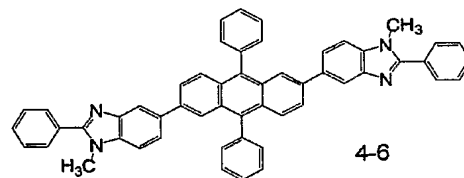
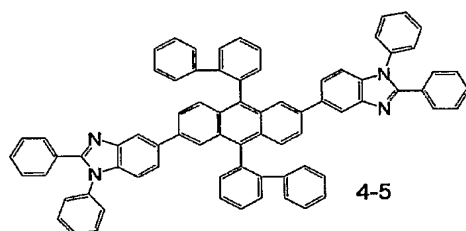
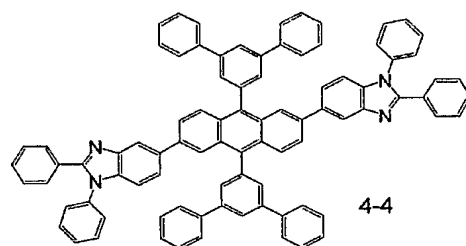
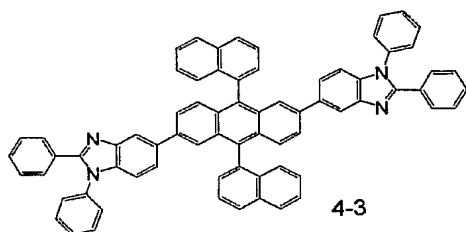
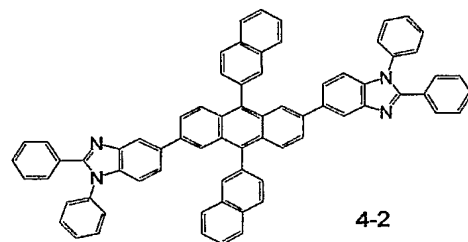
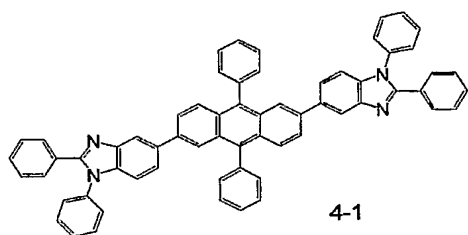
【0061】

【化 3 2】



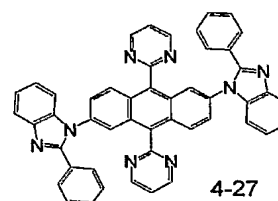
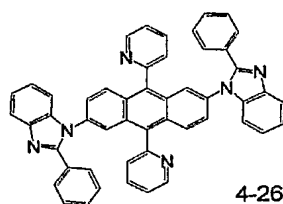
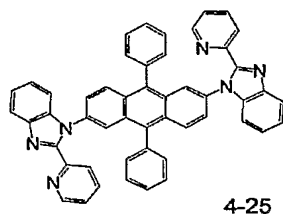
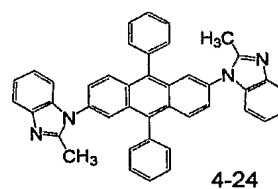
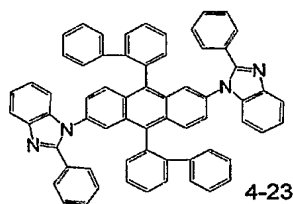
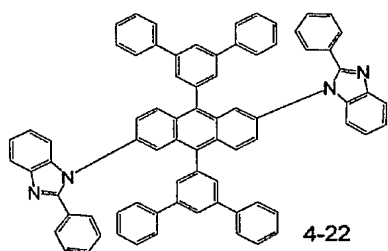
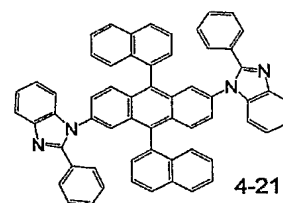
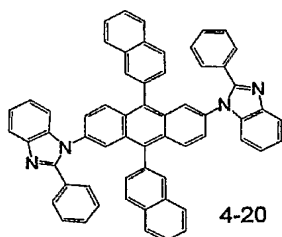
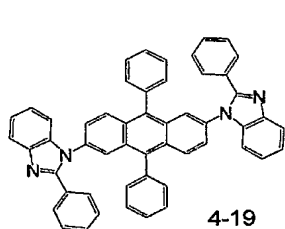
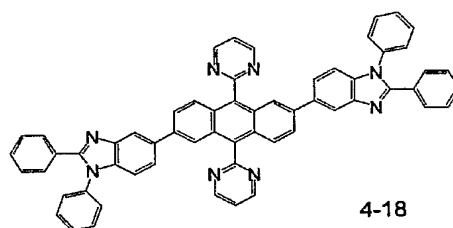
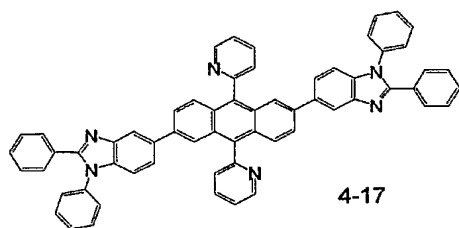
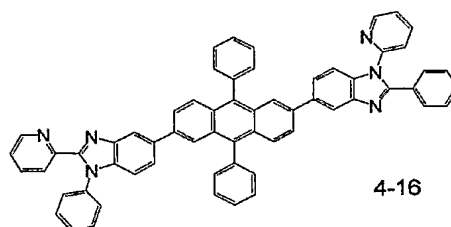
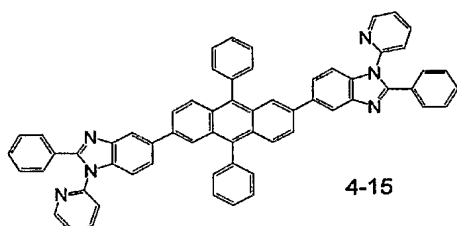
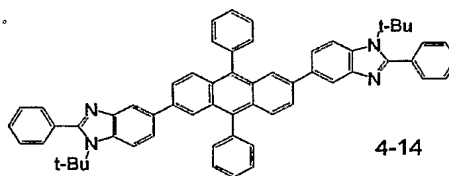
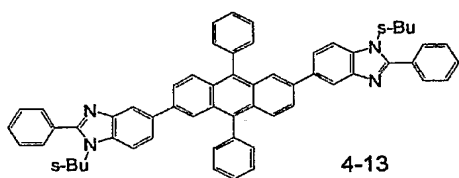
【0062】

【化 3 3】



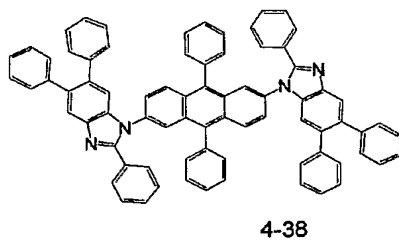
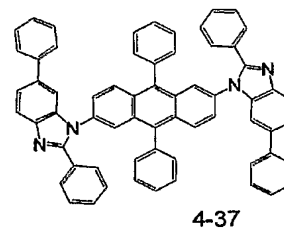
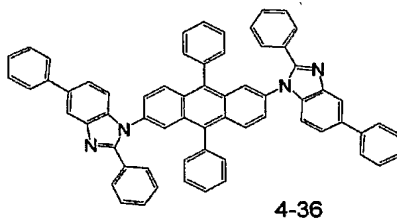
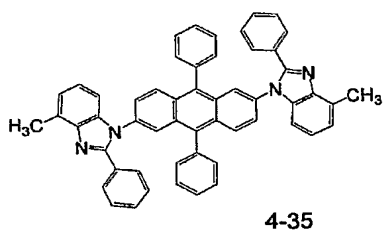
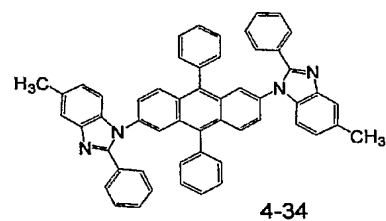
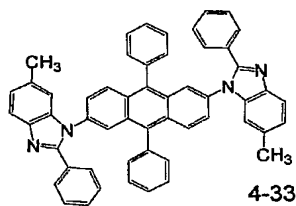
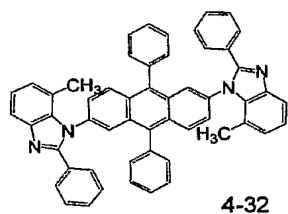
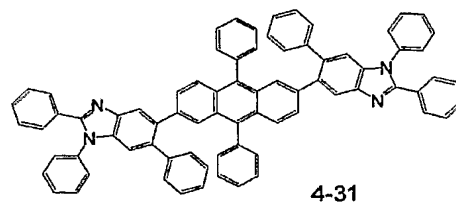
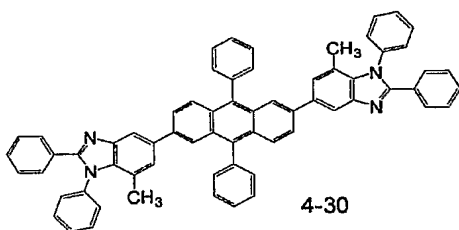
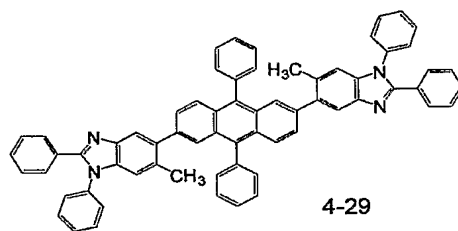
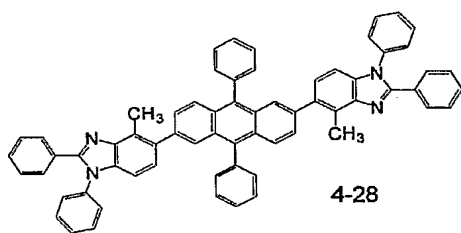
【0063】

【化 3 4】



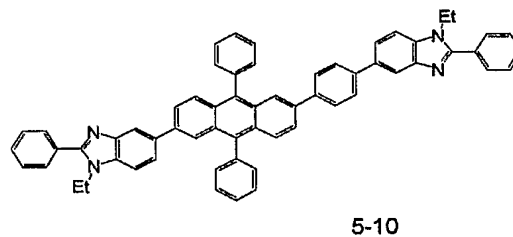
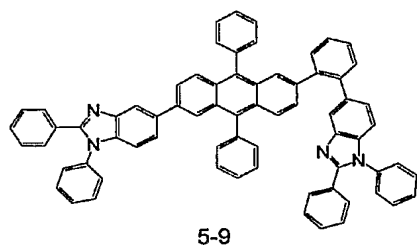
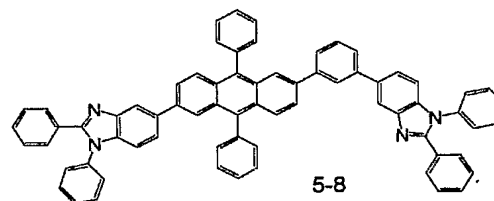
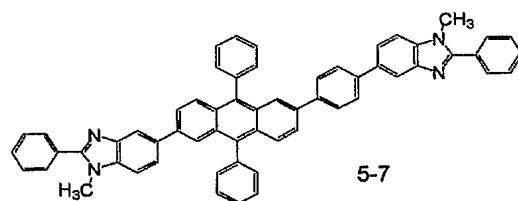
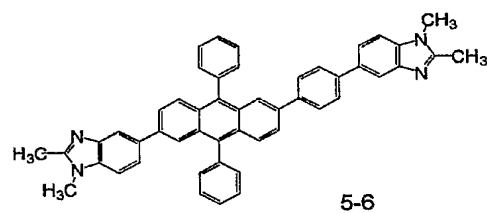
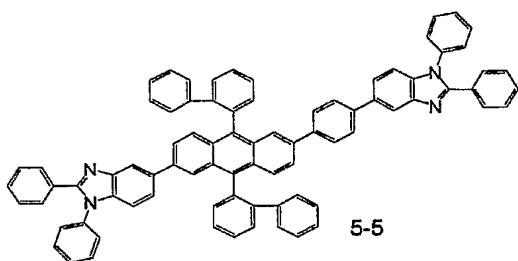
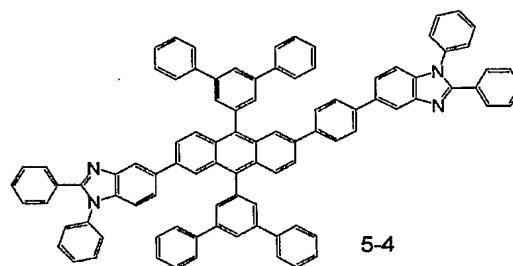
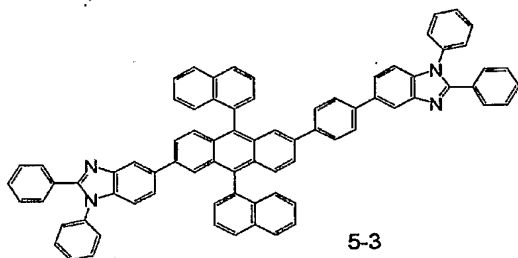
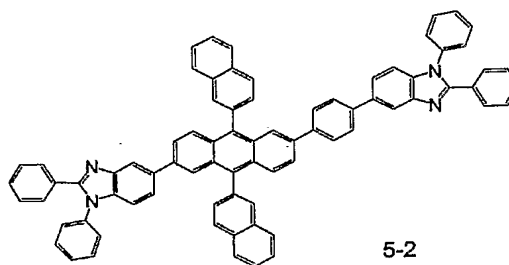
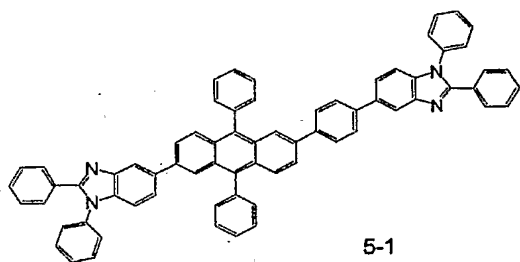
【0064】

【化 35】



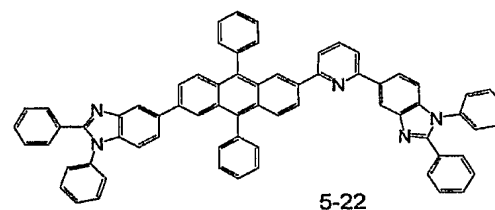
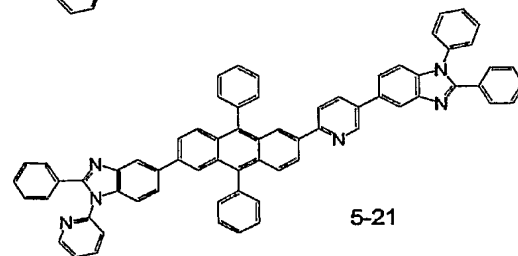
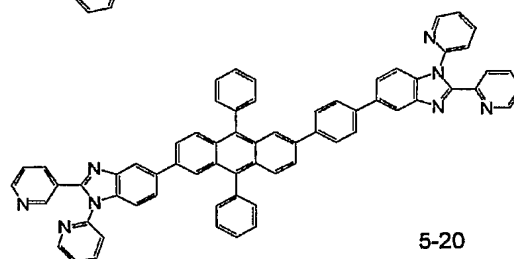
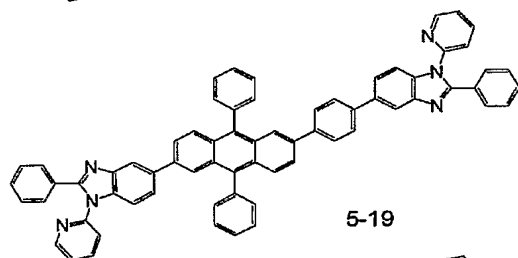
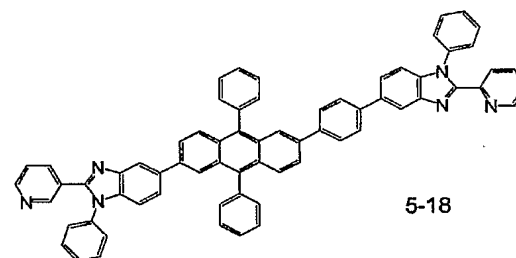
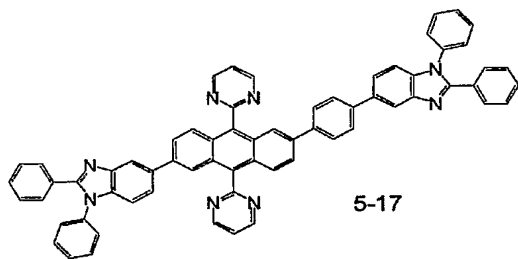
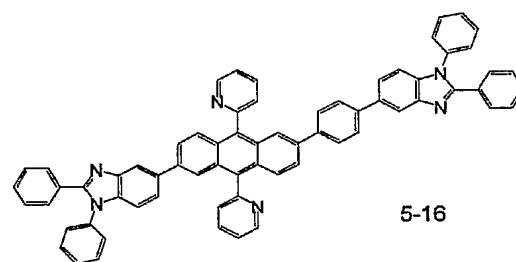
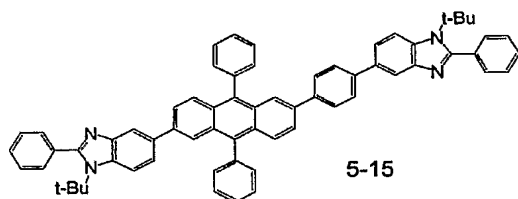
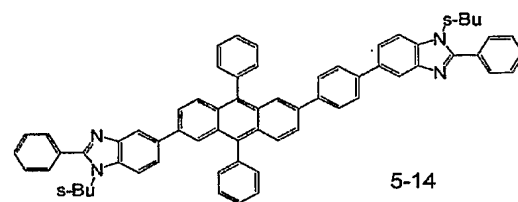
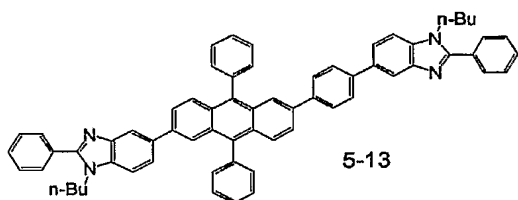
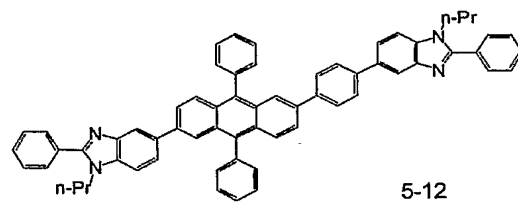
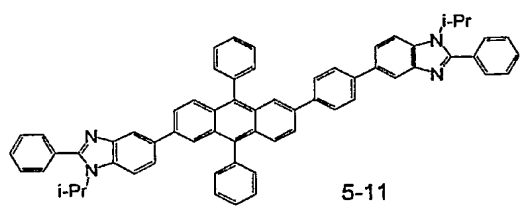
【0065】

【化36】



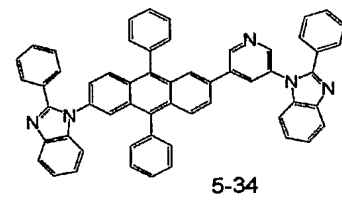
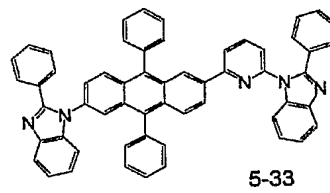
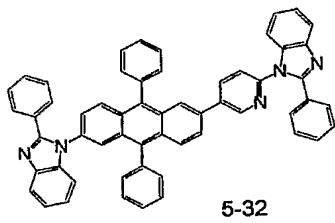
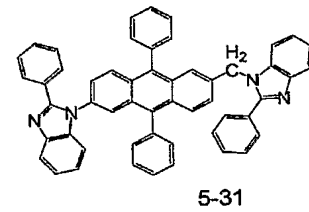
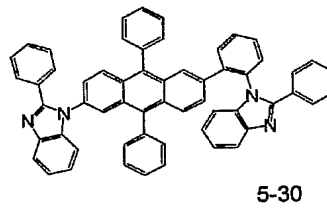
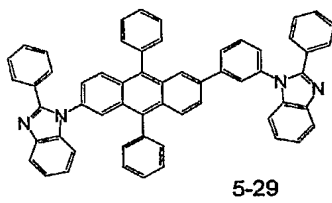
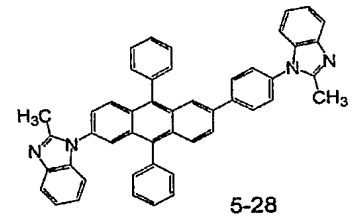
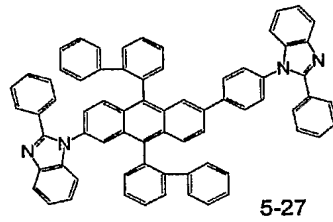
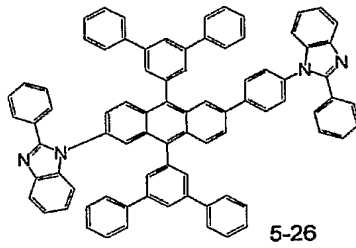
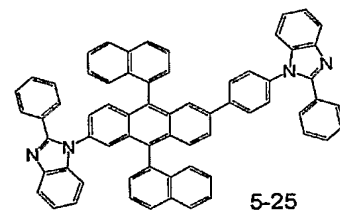
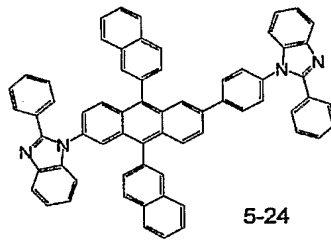
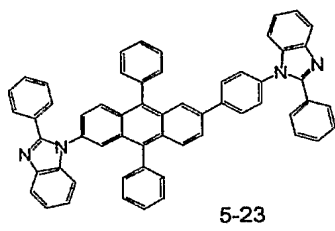
【0066】

【化 37】



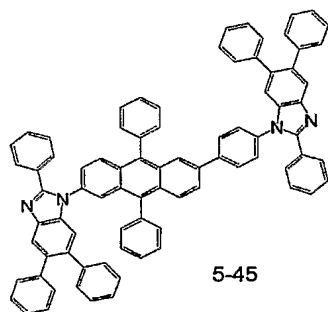
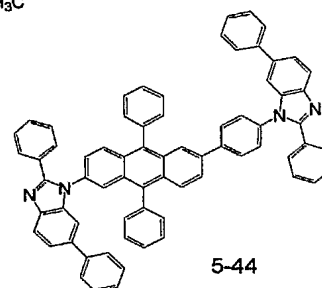
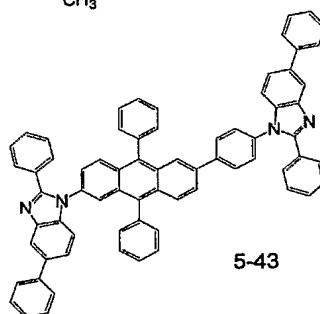
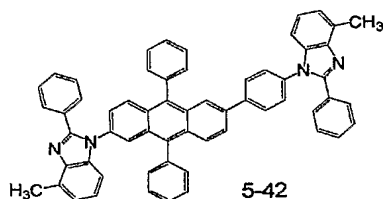
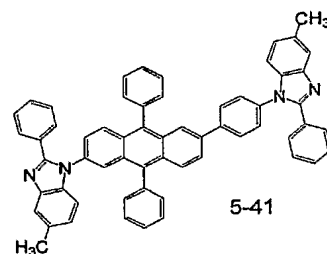
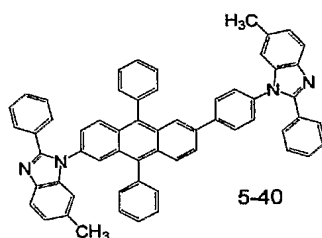
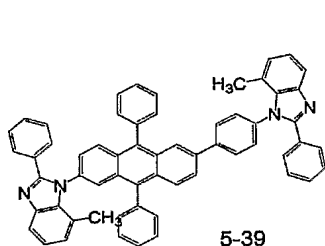
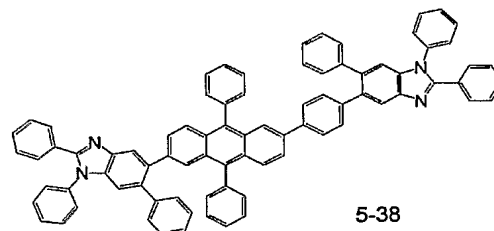
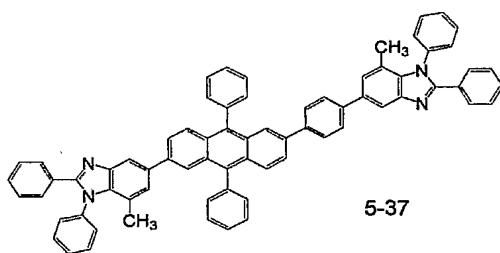
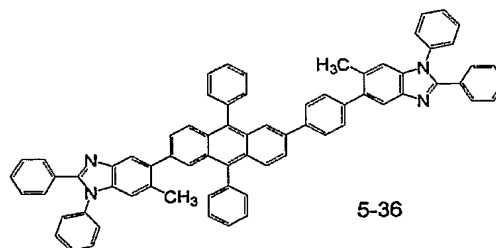
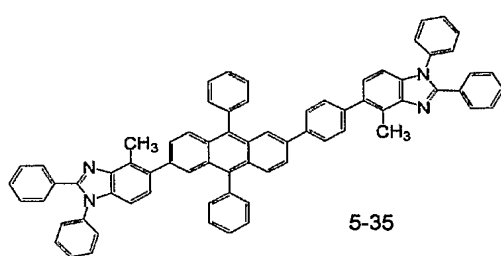
【0067】

【化 38】



【0068】

【化 39】



【0069】

本発明の有機EL素子は、有機化合物層の少なくとも一層が、上記一般式(A-1)または(A-2)、好ましくは上記一般式(1-I)～(5-II)で表される含窒素複素環誘導体を含むものであって、その素子構成は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を有する一層または複数層からなる有機薄膜層が挟持されている構成である。具体的には、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)および(陽極/発光層/陰極)などが挙げられる。

本発明の含窒素複素環誘導体は、発光帯域に含有されることが好ましく、発光層に含有されることがより好ましく、さらに、電子注入層および／または電子注入層に含有されることが好ましい。素子構成においては、正孔注入層や電子注入層は無くてもよいが、本発明の含窒素複素環誘導体を含有するこれらの層を有する有機EL素子は発光性能が向上する利点がある。また、一对の電極間に上記正孔注入層、発光層および電子注入層を混合させた形で挟持させてもよい。さらに、各成分を安定に存在させるため、高分子化合物などのバインダーを用いて混合層を作製してもよい。

【0070】

ここで、本発明の有機EL素子として、(陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極)型を例として説明する。本発明の有機EL素子は、基板に支持されていることが好ましい。この基板については、特に制限はなく、従来の有機EL素子に慣用されているものであればよく、例えばガラス、透明プラスチック、英などからなるものを用いることができる。

本発明の有機EL素子における正極としては、仕事関数の大きい(4 eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAu等の金属、CuI, ITO, SnO₂, ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。この正極は、これらの電極物質を、蒸着やスパッタリングなどの薄膜化法により成膜して形成することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は500Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nm~1μm程度、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

【0071】

一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4 eV未満)金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、マグネシウム-銀合金、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム-インジウム合金、Al/Al₂O₃, インジウム、アルミニウム-リチウム合金などが挙げられる。この陰極は、これらの電極物質を、蒸着やスパッタリングなどの薄膜化法により成膜して形成することができる。また、電極としてのシート抵抗は500Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10~500nm、好ましくは50~200nmの範囲で選ばれる。なお、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極または陰極のいずれか一方が、透明または半透明であると、発光効率が向上し好都合である。

【0072】

本発明の素子における発光層の発光材料としては、本発明の含窒素複素環誘導体を用いることが好ましい。この含窒素複素環誘導体が発光層以外で用いられている場合は、発光層の発光材料について、特に制限されることはなく、従来公知の化合物の中から任意のものから選択して用いることができる。この発光材料としては、例えば、多環縮合芳香族化合物、ベンゾオキサゾール系、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系等の蛍光増白剤、金属キレート化オキサノイド化合物、ジスチリルベンゼン系化合物など薄膜形成性の良い化合物を用いることができる。

ここで、上記多環縮合芳香族化合物としては、例えばアントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン骨格を含む縮合環発光物質などを挙げることができる。具体的には、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン; 4, 4'-(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニルなどを用いることができる。この発光層は、これらの発光材料一種または二種以上からなる一層で構成されてもよいし、あるいはこの発光層とは別種の化合物を含む発光層を積層したものであってもよい。

【0073】

次に、本発明の有機EL素子における正孔注入層は、正孔伝達化合物からなるものであって、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入層を陽極と発光層の間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入される。

その上、発光層に陰極または電子注入層より注入された電子は、発光層と正孔注入層の界面に存在する電子の障壁により、発光層内の界面に累積され発光効率が向上するなど発光性能の優れた素子となる。このような正孔注入層に用いられる正孔伝達化合物は、電界を与えられた2電極間に配置されて陽極から正孔が注入された場合、正孔を適切に発光層へ伝達し得るものであり、例えば $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ の電界印加時に少なくとも $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$ の正孔移動度を有するものが好適である。この正孔伝達化合物については、上記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

上記正孔伝達化合物としては、例えば、銅フタロシアニンや、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル; N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル(TPDA); 2, 2-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニルなどが挙げられる。また、Si, SiC, CdSなどの無機物半導体の結晶、非晶材料も用いることができる。この正孔注入層は、これらの正孔注入材料一種または二種以上からなる一層で構成されてもよいし、あるいは、上記正孔注入層とは別種の化合物からなる正孔注入層を積層したものであってもよい。

【0074】

また、本発明の有機EL素子における電子注入層は、電子注入材料からなるものであって、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。本発明の有機EL素子では、上記一般式(A-1)、(A-2)、(1-I)~(5-II)で表される含窒素複素環誘導体が好ましい。この含窒素複素環誘導体が、電子注入層以外で用いられている場合は、電子注入材料について特に制限されることはなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。例えば、8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体、ベンゾオキサゾール系、ベンゾチアゾール系化合物などが挙げられる。

本発明有機EL素子の好ましい形態として、電子を輸送する領域または陰極と有機層の界面領域に、還元性ドーパントを含有する素子が挙げられる。本発明では、好ましくは上記一般式(A-1)、(A-2)、(1-I)~(5-II)で表される含窒素複素環誘導体に加え、還元性ドーパントを含有する素子が挙げられる。ここで、還元性ドーパントとは、電子輸送性化合物を還元することができる物質と定義される。したがって、一定の還元性を有するものであれば、様々なものが用いられ、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物または希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体、希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも一つの物質を好適に使用することができる。

【0075】

好ましい還元性ドーパントとしてより具体的には、Na(仕事関数: 2.36 eV)、K(仕事関数: 2.28 eV)、Rb(仕事関数: 2.16 eV)およびCs(仕事関数: 1.95 eV)からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属や、Ca(仕事関数: 2.9 eV)、Sr(仕事関数: 2.0~2.5 eV)、およびBa(仕事関数: 2.52 eV)からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ土類金属が挙げられ、仕事関数が2.9 eV以下のものが特に好ましい。これらのうち、より好ましい還元性ドーパントは、K、RbおよびCsからなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属であり、さらに好ましくは、RbまたはCsであり、最も好ましくは、Csである。これらのアルカリ金属は、特に還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。また、仕事関数が2.9 eV以下の還元性ドーパントとして、これら2種以上のアルカリ金属の組み合わせも好ましく、特に、Csを含んだ組み合わせ、例えば、CsとNa、CsとK、CsとRbある

いはCsとNaとKとの組み合わせであることが好ましい。Csを組み合わせて含むことにより、還元能力を効率的に発揮することができ、電子注入域への添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。またアルカリ金属の他にアルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物およびアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用しても同様の効果が得られ、アルカリ金属有機錯体、アルカリ土類金属有機錯体を用いても同様の効果が得られる。

【0076】

本発明においては陰極と有機層の間に絶縁体や半導体で構成される電子注入層をさらに設けてもよい。電子注入層を設けることにより、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物およびアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入層をこれらのアルカリ金属カルコゲナイド等で構成することにより、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。

好ましいアルカリ金属カルコゲナイドとして具体的には、例えば、 Li_2O 、 LiO 、 Na_2S 、 Na_2Se および NaO が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲナイドとしては、例えば、 CaO 、 BaO 、 SrO 、 BeO 、 BaS 、および CaSe が挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、 LiF 、 NaF 、 KF 、 LiCl 、 KCl および NaCl 等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 および BeF_2 といったフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

また、上記半導体としては、 Ba 、 Ca 、 Sr 、 Yb 、 Al 、 Ga 、 In 、 Li 、 Na 、 Cd 、 Mg 、 Si 、 Ta 、 Sb および Zn の少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物または酸化窒化物等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。これらの無機化合物は、微結晶または非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子注入層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。なお、このような無機化合物としては、上述したアルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物およびアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

【0077】

本発明の有機EL素子における電子注入層は、本発明の含窒素複素環誘導体を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により成膜して形成することができる。電子注入層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は 5 nm ～ $5\text{ }\mu\text{ m}$ 程度である。この電子注入層は、これらの電子注入材料一種または二種以上からなる一層で構成されてもよいし、あるいは、上記層とは別種の化合物からなる電子注入層を積層したものであってもよい。さらに無機物であるp型-Si、p型-SiCによる正孔注入材料、n型 α -Si、n型 α -SiCによる電子注入材料を電子注入材料として用いることができる。例えば、国際公開WO90/05998号公報に開示されている無機半導体などが挙げられる。

【0078】

次に、本発明の有機EL素子を作製する好適な例を説明する。一例として、上記の（陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極）の構成を有する有機EL素子の作製法について説明すると、まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、 $1\text{ }\mu\text{ m}$ 以下、好ましくは $10\sim200\text{ nm}$ の範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に素子材料である正孔注入層、発光層、電子注入層の材料からなる薄膜を形成させる。この薄膜化の方法としては、上記の如くスピコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。

薄膜化に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜

の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にボート加熱温度 50~400℃、真空度 10^{-6} ~ 10^{-3} Pa、蒸着速度 0.01~50 nm/秒、基板温度 -50~300℃、膜厚 5 nm~5 μ m の範囲で適宜選ぶことが望ましい。これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、1 μ m 以下好ましくは 50~200 nm の範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望の有機 EL 素子が得られる。なお、この有機 EL 素子の作製においては、薄膜の形成順序を逆にして、陰極、電子注入層、発光層、正孔注入輸送層、陽極の順に薄膜を形成することもできる。

【0079】

また、一對の電極間に正孔注入層、発光層、電子注入層を混合させた形で挟持させた陽極/発光層/陰極からなる素子の作製方法としては、例えば、適当な基板の上に、陽極用物質からなる薄膜を形成し、正孔注入材料、発光材料、電子注入材料、ポリビニルカルバゾール、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリエーテルなどの結着剤などからなる溶液を塗布するか、またはこの溶液から浸漬塗工法により薄膜を形成させて発光層とし、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成させる方法が挙げられる。ここで、作製した発光層上に、さらに発光層や電子注入層の材料となる素子材料を真空蒸着し、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成させてもよい。

このようにして得られた有機 EL 素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧 3~50 V 程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、正極が+、負極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流電圧の波形は任意でよい。

【実施例】

【0080】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【合成例 1】

以下のようにして化合物 1-1 を合成した。

(1-a) 2-ブロモアントラキノンの合成

臭化銅 18 g (81 mmol)、亜硝酸 t-ブチル 12 mL (101 mmol) を 65℃ のアセトニトリルに分散させ激しく攪拌させながら、2-アミノアントラキノンを 15 g (67 mmol) を滴下した。ガスが完全に出なくなるまで攪拌し、室温まで冷却し、20 質量%の塩酸 1 L を加えた後、ジクロロメタンで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を減圧留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィで精製し、2-ブロモアントラキノンを 14 g (収率 75%) を得た。

(1-b) 2-ブロモ-9, 10-ジフェニル-9, 9, 10, 10-テトラヒドロアントラセン-9, 10-ジオールの合成

アルゴン雰囲気下、プロモベンゼン 5.4 mL (52 mmol) を脱水 THF (テトラヒドロフラン) 100 mL に溶解させ、-78℃まで冷却し、t-ブチルリチウム 45 mL (ペンタン中、1.5 mol/L) を滴下した。-78℃で 1 時間攪拌した後、2-ブロモアントラキノンを 4.9 g (17 mmol) を加えた。塩化アンモニウム水溶液を加えた後、ジクロロメタンで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を減圧留去した。得られた個体をエタノールで洗浄し、2-ブロモ-9, 10-ジフェニル-9, 9, 10, 10-テトラヒドロアントラセン-9, 10-ジオール 6.8 g (収率 90%) を得た。

【0081】

(1-c) 2-ブロモ-9, 10-ジフェニルアントラセンの合成

アルゴン雰囲気下、2-ブロモ-9, 10-ジフェニル-9, 9, 10, 10-テトラヒドロアントラセン-9, 10-ジオール 4.5 g (10 mmol) を酢酸に溶解させ、ヨウ化カリウム 17 g (102 mmol)、 NaH_2PO_2 18 g (167 mmol) を加

え、3時間激しく攪拌させながら加熱還流させた。室温まで冷却し、ろ過した。得られた個体を水、メタノールで洗浄後、減圧乾燥させ2-ブロモ-9, 10-ジフェニルアントラセン3.5g (収率85%)を得た。

(1-d) 9, 10-ジフェニルアントラセン-2-ボロン酸の合成

アルゴン雰囲気下、2-ブロモ-9, 10-ジフェニルアントラセン3.5g (8.6mmol) に脱水THF 50mLを加え、-78℃まで冷却し、n-ブチリチウム6.0mL (ヘキサン中、1.6mol/L) を滴下した。-78℃で1時間攪拌した後、0℃まで昇温させた。再び-78℃まで冷却し、トリメトキシボラン2.9mL (26mmol) を滴下した。-78℃で1時間攪拌後、室温で2時間攪拌した。10質量%塩酸50mLを加え、1時間攪拌後ろ過した。得られた個体をトルエンで洗浄し、9, 10-ジフェニルアントラセン-2-ボロン酸2.6g (収率80%)を得た。

(1-e) 4-ブロモ-2-ニトロジフェニルアミンの合成

2, 5-ジブロモニトロベンゼン10g (36mmol)、酢酸ナトリウム8.8g (110mmol)、アニリン6.6g (71mmol) をアルゴン雰囲気下、160℃で9時間加熱攪拌した。反応溶液を室温まで冷却し、酢酸エチルと水を用いて抽出した。水層を除去した後、有機層を10質量%塩酸、10質量%炭酸カリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、4-ブロモ-2-ニトロジフェニルアミン9.9g (収率95%)を得た。

【0082】

(1-f) 5-ブロモ-2-(N-フェニルアミノ)-ベンズアニリドの合成

4-ブロモ-2-ニトロジフェニルアミン9.9g (34mmol) をテトラヒドロフラン75mLに溶解させ、窒素雰囲気下、これを室温で攪拌しながら、ハイドロサルファイトナトリウム30g (170mmol) / 水100mLの溶液を加えた。さらにメタノール10mLを加えて3時間攪拌した。次に酢酸エチル75mLを加え、炭酸水素ナトリウム5.7g (68mmol) / 水60mLの溶液を加えた。さらにベンゾイルクロリド4.8g (34mmol) / 酢酸エチル25mLの溶液を滴下し、室温で5時間攪拌した。酢酸エチルで抽出し、10質量%炭酸カリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去し、5-ブロモ-2-(N-フェニルアミノ)-ベンズアニリド5.6g (収率45%)を得た。

(1-g) 5-ブロモ-1, 2-ジフェニル-1H-ベンズイミダゾールの合成

5-ブロモ-2-(N-フェニルアミノ)-ベンズアニリド5.6g (15mmol) をキシレン60mL中に懸濁させ、p-トルエンスルホン酸1水和物0.88g (4.6mmol) を加え、5時間加熱還流させながら共沸脱水を行った。反応溶液を室温まで冷却し溶媒留去した。得られた固体をエタノールで洗浄し、5-ブロモ-1, 2-ジフェニル-1H-ベンズイミダゾール2.5g (収率46%)を得た。

【0083】

(1-h) 5-(4-クロロフェニル)-1, 2-ジフェニル-1H-ベンズイミダゾールの合成

5-ブロモ-1, 2-ジフェニル-1H-ベンズイミダゾール2.5g (7.2mmol)、4-クロロフェニルボロン酸1.2g (7.9mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.17g (0.14mmol) を1, 2-ジメトキシエタン20mLに溶解させ、2M炭酸ナトリウム水溶液10mLを加え、アルゴン雰囲気下、8時間加熱還流した。放冷後、水層を除去し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去後、得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、5-(4-クロロフェニル)-1, 2-ジフェニル-1H-ベンズイミダゾール2.3g (収率83%)を得た。

(1-i) 1, 2-ジフェニル-5-[4-(9, 10-ジフェニルアントラセン-2-イル)フェニル]-1H-ベンズイミダゾールの合成

5-(4-クロロフェニル)-1, 2-ジフェニル-1H-ベンズイミダゾール2.3g

(6.0 mmol)、9,10-ジフェニルアントラセン-2-ボロン酸 2.5 g (6.6 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) (0.14 g, 0.15 mmol)、炭酸セシウム(4.7 g, 14 mmol)を無水ジオキサン 20 mLに懸濁し、トリシクロヘキシルホスフィン/トルエン溶液(25質量%, 0.49 mL, 0.43 mmol)を加えて80℃で10時間攪拌した。反応混合物をトルエン 200 mL+水 100 mLで希釈し、Celite 545でろ別してPd黒を除いた。ろ液から有機層を分取し、飽和食塩水 50 mLで洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して赤色オイルを得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製し、3.0 g(収率75%)の緑白色固体を得た。このものは、マススペクトル分析の結果、目的物であり、分子量 674.27に対し、 $m/e = 674$ であった。

【0084】

[合成例2]

以下のようにして化合物 1-2 を合成した。

(2-a) 2-ブロモ-9,10-ジ(2-ナフチル)-9,9,10,10-テトラヒドロアントラセン-9,10-ジオールの合成

アルゴン雰囲気下、2-ブロモナフタレン 11 g (53 mmol)を脱水THF 100 mLに溶解させ、-78℃まで冷却し、*n*-ブチルリチウム 45 mL(ペンタン中、1.5 mol/L)を滴下した。-78℃で1時間攪拌した後、2-ブロモアントラキノン 6.3 g (22 mmol)を加えた。塩化アンモニウム水溶液を加えた後、ジクロロメタンで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を減圧留去した。得られた個体をエタノールで洗浄し、2-ブロモ-9,10-ジ(2-ナフチル)-9,9,10,10-テトラヒドロアントラセン-9,10-ジオール 11 g(収率94%)を得た。

(2-b) 2-ブロモ-9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセンの合成

アルゴン雰囲気下、2-ブロモ-9,10-ジ(2-ナフチル)-9,9,10,10-テトラヒドロアントラセン-9,10-ジオール 11 g (21 mmol)を酢酸に溶解させ、ヨウ化カリウム 34 g (206 mmol)、 NaH_2PO_2 36 g (340 mmol)を加え、3時間激しく攪拌させながら加熱還流させた。室温まで冷却し、ろ過した。得られた個体を水、メタノールで洗浄後、減圧乾燥させ2-ブロモ-9,10-ジフェニルアントラセン 10 g(収率96%)を得た。

【0085】

(2-c) 9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセン-2-ボロン酸の合成

アルゴン雰囲気下、2-ブロモ-9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセン 10 g (20 mmol)に脱水THF 100 mLを加え、-78℃まで冷却し、*n*-ブチルリチウム 14 mL(1.6 M in hexane)を滴下した。-78℃で1時間攪拌した後、0℃まで昇温させた。再び-78℃まで冷却し、トリメトキシボラン 6.6 mL (60 mmol)を滴下した。-78℃で1時間攪拌後、室温で2時間攪拌した。10質量%塩酸 100 mLを加え、1時間攪拌後ろ過した。得られた個体をトルエンで洗浄し、9,10-ジフェニルアントラセン-2-ボロン酸 4.7 g(収率50%)を得た。

(2-d) 1,2-ジフェニル-5-[4-[9,10-ジ(2-ナフチル)フェニル]アントラセン-2-イル]フェニル-1H-ベンズイミダゾールの合成

5-(4-クロロフェニル)-1,2-ジフェニル-1H-ベンズイミダゾール 2.3 g (6.0 mmol)、9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセン-2-ボロン酸 3.1 g (6.6 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) (0.14 g, 0.15 mmol)、炭酸セシウム(4.7 g, 14 mmol)を無水ジオキサン 20 mLに懸濁し、トリシクロヘキシルホスフィン/トルエン溶液(25質量%, 0.49 mL, 0.43 mmol)を加えて80℃で10時間攪拌した。反応混合物をトルエン 200 mL+水 100 mLで希釈し、Celite 545でろ別してPd黒を除いた。ろ液から有機層を分取し、飽和食塩水 50 mLで洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して赤色オイルを得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製し、3.2 g(収率69%)の緑白色固体を得た。このものは、マススペクトル分析の結果、目

的物であり、分子量 774.30 に対し、 $m/e = 774$ であった。

【0086】

[合成例 3]

以下のようにして化合物 1-9 を合成した。

(3-a) 4-ブロモ-N-メチル-2-ニトロアニリンの合成

N-メチル-2-ニトロアニリン 5.0 g (33 mmol)、N-ブロモスクシンイミド 5.9 g (33 mmol)、に酢酸 60 mL を加え、7 時間加熱還流を行った。反応終了後、反応溶液を水 500 mL に注ぎ、析出した固体をろ別した。ろ別した固体を酢酸エチルに溶解させ、硫酸マグネシウムで乾燥させた。ろ過後、溶媒を減圧留去し、室温で減圧乾燥後、4-ブロモ-N-メチル-2-ニトロアニリンの橙色固体 7.1 g (収率 93%) を得た。

(3-b) 4'-ブロモ-N-メチル-2'-ニトロベンズアニリドの合成

4-ブロモ-N-メチル-2-ニトロアニリン 6.8 g (29 mmol) をピリジン 20 mL に溶解させ、さらにベンゾイルクロライド 5.0 g (35 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、90℃で 7 時間加熱攪拌した。反応終了後、酢酸エチル 200 mL を加え、10 質量%塩酸、10 質量% K_2CO_3 、飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥させた。ろ過後、溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製し、4'-ブロモ-N-メチル-2'-ニトロベンズアニリドを緑白色固体 9.5 g (収率 96%) として得た。

(3-c) 4'-ブロモ-N-メチル-2'-アミノベンズアニリドの合成

4'-ブロモ-N-メチル-2'-ニトロアセトアニリド 9.5 g (28 mmol) をテトラヒドロフラン 100 mL に溶解させ、アルゴン雰囲気下、これを室温で攪拌しながら、ハイドロサルファイトナトリウム 25 g (142 mmol) / 水 90 mL の溶液を加えた。さらにメタノール 10 mL を加えて 3 時間攪拌した。次に酢酸エチル 100 mL を加え、炭酸水素ナトリウム 12 g (142 mmol) / 水 125 mL の溶液を加えた。1 時間攪拌後、酢酸エチルで抽出した。水層を除去し、有機層を 10 質量% K_2CO_3 水溶液、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。ろ過後、溶媒を減圧留去させ、4'-ブロモ-N-メチル-2'-アミノベンズアニリドを白色固体 7.8 g (収率 90%) として得た。粗生成物のまま次の反応に用いた。

【0087】

(3-d) 5-ブロモ-1-メチル-2-フェニル-1H-ベンズイミダゾールの合成

4'-ブロモ-N-メチル-2'-アミノベンズアニリド 7.8 g (26 mmol) をキシレン 50 mL 中に懸濁させ、p-トルエンスルホン酸 1 水和物 1.5 g (7.7 mmol) を加え、7 時間加熱還流させた。反応終了後ろ過した。得られた固体を塩化メチレンに溶解させ、10 質量% K_2CO_3 、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。ろ液は、10 質量% K_2CO_3 、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。得られた 2 つの残渣を合一し、シリカゲルカラムクロマトグラフィで精製し、5-ブロモ-1-メチル-2-フェニル-1H-ベンズイミダゾールを白色固体 6.5 g (収率 89%) として得た。

(3-e) 5-(4-クロロフェニル)-1-メチル-2-フェニル-1H-ベンズイミダゾールの合成

5-ブロモ-1-メチル-2-フェニル-1H-ベンズイミダゾール 2.0 g (7.2 mmol)、4-クロロフェニルボロン酸 1.2 g (7.9 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.17 g (0.14 mmol) を 1,2-ジメトキシエタン 20 mL に溶解させ、2 M 炭酸ナトリウム水溶液 10 mL を加え、アルゴン雰囲気下、8 時間加熱還流した。放冷後、水層を除去し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去後、得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製し、5-(4-クロロフェニル)-1,2-ジフェニル-1H-ベンズイミダゾール 2.0 g (収率 87%) を得た。

(3-f) 5-[4-(9,10-ジフェニルアントラセン-2-イル)フェニル]-1

1-メチル-2-フェニル-1H-ベンズイミダゾールの合成

5-(4-クロロフェニル)-1,2-ジフェニル-1H-ベンズイミダゾール 1.9 g (6.0 mmol)、9,10-ジフェニルアントラセン-2-ボロン酸 2.5 g (6.6 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) (0.14 g, 0.15 mmol)、炭酸セシウム (4.7 g, 14 mmol) を無水ジオキサン 20 mL に懸濁し、トリシクロヘキシルホスフィン/トルエン溶液 (25 質量%, 0.49 mL, 0.43 mmol) を加えて 80℃ で 10 時間攪拌した。反応混合物をトルエン 200 mL + 水 100 mL で希釈し、Celite 545 でろ別して Pd 黒を除いた。ろ液から有機層を分取し、飽和食塩水 50 mL で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して赤色オイルを得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、3.2 g (収率 87%) の緑白色固体を得た。このものは、マスマスペクトル分析の結果、目的物であり、分子量 612.26 に対し、 $m/e = 612$ であった。

【0088】

[合成例 4]

以下のようにして化合物 1-41 を合成した。

(4-a) 4-ブロモ-2'-ニトロジフェニルアミンの合成

2-ブロモニトロベンゼン 10 g (50 mmol)、酢酸ナトリウム 13 g (163 mmol)、4-ブロモアニリン 10 g (59 mmol) をアルゴン雰囲気下 180℃ で 8 時間加熱攪拌した。反応溶液を室温まで冷却し、酢酸エチルで希釈し、ろ過した。ろ液を濃縮後、残渣をメタノールで洗浄し、4-ブロモ-2'-ニトロジフェニルアミン 3.8 g (収率 22%) を得た。

(4-b) N-[2-(4-ブロモフェニルアミノ)フェニル]ベンズアミドの合成

4-ブロモ-2'-ニトロジフェニルアミン 3.8 g (13 mmol) を THF 30 mL に溶解させ、アルゴン雰囲気下、室温においてこれを攪拌しながら、ヒドロサルファイトナトリウム 11 g (64 mmol)/水 30 mL の溶液を滴下した。5 時間攪拌した後、酢酸エチル 20 mL を加えて、炭酸水素ナトリウム 2.2 g (26 mmol)/水 20 mL の溶液を加えた。さらにベンゾイルクロリド 2.5 g (18 mmol)/酢酸エチル 10 mL の溶液を滴下し、室温で 1 時間攪拌した。酢酸エチルで抽出し、10 質量% 炭酸カリウム水溶液、水、飽和食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧留去し、N-[2-(4-ブロモフェニルアミノ)フェニル]ベンズアミド 2.1 g (収率 45%) を得た。

【0089】

(4-c) 1-(4-ブロモフェニル)-2-フェニル-1H-ベンズイミダゾールの合成

N-[2-(4-ブロモフェニルアミノ)フェニル]ベンズアミド 2.1 g (5.7 mmol) をキシレン 30 mL 中に懸濁させ、p-トルエンスルホン酸 1 水和物 0.6 g (2.9 mmol) を加え、3 時間加熱還流させた。放冷後、反応溶液に酢酸エチル、ジクロロメタン、水を加え、不溶物をろ別した。母液から有機層を抽出し、水、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、1-(4-ブロモフェニル)-2-フェニル-1H-ベンズイミダゾール 1.0 g (収率 52%) を得た。

(4-d) 1-[4-(9,10-ジフェニルアントラセン-2-イル)フェニル]-2-フェニル-1H-ベンズイミダゾールの合成

1-(4-ブロモフェニル)-2-フェニル-1H-ベンズイミダゾール 1.0 g (2.9 mmol)、9,10-ジフェニルアントラセン-2-ボロン酸 1.2 g (3.2 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.067 g (0.058 mmol) を 1,2-ジメトキシエタン 20 mL に溶解させ、2 M 炭酸ナトリウム水溶液 10 mL を加え、アルゴン雰囲気下、8 時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、得られた固体を水、メタノール、トルエンで洗浄し、1.6 g (収率 90%) の緑白色固体を得た。このものは、マスマスペクトル分析の結果、目的物であり、分子量 598.24 に対し、

$m/e = 598$ であった。

【0090】

[合成例5]

以下のようにして化合物1-42を合成した。

(5-a) 1-[4-[9, 10-ジ(2-ナフチル)アントラセン-2-イル]フェニル]-2-フェニル-1H-ベンズイミダゾールの合成

1-(4-ブロモフェニル)-2-フェニル-1H-ベンズイミダゾール1.0g (2.9mmol)、9, 10-ジ(2-ナフチル)アントラセン-2-ボロン酸1.5g (3.2mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.067g (0.058mmol)を1, 2-ジメトキシエタン20mLに溶解させ、2M炭酸ナトリウム水溶液10mLを加え、アルゴン雰囲気下、8時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、得られた固体を水、メタノール、トルエンで洗浄し、1.7g (収率84%)の緑白色固体を得た。このものは、マスペクトル分析の結果、目的物であり、分子量698.27に対し、 $m/e = 698$ であった。

【0091】

[合成例6]

以下のようにして化合物2-2を合成した。

(6-a) 2, 6-ジブロモアントラキノンの合成

2, 6-ジアミノアントラキノン23.8g (100mmol)を48質量%臭化水素水溶液に分散させ、亜硝酸ナトリウム14.1g (204mmol)を加えた。完全にガスが出なくなった後、臭化銅30g (206mmol)/48質量%臭化水素水溶液63mLをエタノール50mLとともに滴下した。反応溶液を徐々に加熱し、加熱還流を行った。室温まで放冷し、水を加えた。析出した固体をろ別し、水で洗浄した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製し、2, 6-ジブロモアントラキノン10.0g (収率27%)を得た。

(6-b) 2, 6-ジブロモ-9, 10-ジ(2-ナフチル)-9, 9, 10, 10-テトラヒドロアントラセン-9, 10-ジオールの合成

アルゴン雰囲気下、2-ブロナフタレン11g (53mmol)を脱水THF100mLに溶解させ、-78℃まで冷却し、t-ブチルリチウム45mL (ペンタン中、1.5mol/L)を滴下した。-78℃で1時間攪拌した後、2, 6-ジブロモアントラキノン8.1g (22mmol)を加えた。塩化アンモニウム水溶液を加えた後、ジクロロメタンで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を減圧留去した。得られた固体をエタノールで洗浄し、2, 6-ジブロモ-9, 10-ジ(2-ナフチル)-9, 9, 10, 10-テトラヒドロアントラセン-9, 10-ジオール12g (収率90%)を得た。

【0092】

(6-c) 2, 6-ジブロモ-9, 10-ジ(2-ナフチル)アントラセンの合成

アルゴン雰囲気下、2, 6-ジブロモ-9, 10-ジ(2-ナフチル)-9, 9, 10, 10-テトラヒドロアントラセン-9, 10-ジオール12g (19mmol)を酢酸に溶解させ、ヨウ化カリウム31g (186mmol)、 NaH_2PO_2 33g (307mmol)を加え、3時間激しく攪拌させながら加熱還流させた。室温まで冷却し、ろ過した。得られた個体を水、メタノールで洗浄後、減圧乾燥させ2-ブロモ-9, 10-ジフェニルアントラセン10g (収率89%)を得た。

(6-d) 2, 6-ビス(4-クロロフェニル)-9, 10-ジ(2-ナフチル)アントラセンの合成

2-ブロモ-9, 10-ジフェニルアントラセン5.0g (8.5mmol)、4-クロロフェニルボロン酸2.9g (18.7mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.20g (0.17mmol)を1, 2-ジメトキシエタン50mLに溶解させ、2M炭酸ナトリウム水溶液25mLを加え、アルゴン雰囲気下、8時間加熱還流した。放冷後、反応終了後、ろ過し、得られた固体を水、メタノール、トルエンで洗浄

し、2, 6-ビス(4-クロロフェニル)-9, 10-ジ(2-ナフチル)アントラセン 4.8 g (収率 86%) を得た。

【0093】

(6-e) 1, 2-ジフェニル-1H-ベンズイミダゾール-5-ボロン酸の合成
5-ブロモ-1, 2-ジフェニル-1H-ベンズイミダゾール 10 g (29 mmol) をアルゴン雰囲気下、脱水 THF 100 mL に溶解させ、-78℃まで冷却し、n-ブチルリチウム 20 mL (ヘキサン中、1.6 mol/L) を滴下した。-78℃で1時間攪拌した後、0℃まで昇温させた。再び-78℃まで冷却し、トリメトキシボラン 9.7 mL (87 mmol) を滴下した。-78℃で1時間攪拌後、室温で2時間攪拌した。10質量%塩酸 100 mL を加え、1時間攪拌後ろ過した。ろ液の有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製し、1, 2-ジフェニル-1H-ベンズイミダゾール-5-ボロン酸 3.2 g (収率 35%) を得た。

(6-f) 2, 6-ビス[4-(1, 2-ジフェニル-1H-ベンズイミダゾール-5-イル)-フェニル]-9, 10-ジ(2-ナフチル)アントラセンの合成
2, 6-ビス(4-クロロフェニル)-9, 10-ジ(2-ナフチル)アントラセン 2.0 g (3.1 mmol)、1, 2-ジフェニル-1H-ベンズイミダゾール-5-ボロン酸 2.1 g (6.8 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) (0.14 g, 0.16 mmol)、炭酸セシウム (1.4 g, 7.44 mmol) を無水ジオキサン 20 mL に懸濁し、トリシクロヘキシルホスフィン/トルエン溶液 (25質量%, 0.13 mL, 0.11 mmol) を加えて 80℃で10時間攪拌した。反応混合物をトルエン 100 mL + 水 50 mL で希釈し、Celite 545 でろ別して Pd 黒を除いた。ろ液から有機層を分取し、飽和食塩水 50 mL で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して赤色オイルを得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製し、2.6 g (収率 82%) の緑白色固体を得た。このものは、マススペクトル分析の結果、目的物であり、分子量 1118.43 に対し、 $m/e = 1118$ であった。

【0094】

[合成例 7]

以下のようにして化合物 2-12 を合成した。

(7-a) 4-(2-フェニル-1H-ベンズイミダゾール-1-イル)フェニルボロン酸の合成

1-(4-ブロモフェニル)-2-フェニル-1H-ベンズイミダゾール 10 g (29 mmol) をアルゴン雰囲気下、脱水 THF 100 mL に溶解させ、-78℃まで冷却し、n-ブチルリチウム 20 mL (ヘキサン中、1.6 mol/L) を滴下した。-78℃で1時間攪拌した後、0℃まで昇温させた。再び-78℃まで冷却し、トリメトキシボラン 9.7 mL (87 mmol) を滴下した。-78℃で1時間攪拌後、室温で2時間攪拌した。10質量%塩酸 100 mL を加え、1時間攪拌後ろ過した。ろ液の有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製し、4-(2-フェニル-1H-ベンズイミダゾール-1-イル)フェニルボロン酸 4.2 g (46%) を得た。

(7-b) 2, 6-ビス[4-(2-フェニル-1H-ベンズイミダゾール-1-イル)フェニル]-9, 10-ジ(2-ナフチル)アントラセンの合成

2, 6-ジブロモ-9, 10-ジ(2-ナフチル)アントラセン 2.0 g (3.4 mmol)、4-(2-フェニル-1H-ベンズイミダゾール-1-イル)フェニルボロン酸 2.4 g (7.5 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.16 g (0.14 mmol) を 1, 2-ジメトキシエタン 30 mL に溶解させ、2 M 炭酸ナトリウム水溶液 15 mL を加え、アルゴン雰囲気下、8時間加熱還流した。放冷後、反応終了後、ろ過し、得られた固体を水、メタノール、トルエンで洗浄し、2.4 g (収率 73%) の緑白色結晶を得た。このものは、マススペクトル分析の結果、目的物であり、分子量 966.37 に対し、 $m/e = 966$ であった。

【0095】

[合成例8]

以下のようにして化合物3-2を合成した。

(8-a) 1, 2-ジフェニル-5-[9, 10-ジ(2-ナフチル)アントラセン-2-イル]-1H-ベンズイミダゾールの合成

5-ブロモ-1, 2-ジフェニル-1H-ベンズイミダゾール1.7 g (4.9 mmol)、9, 10-ジ(2-ナフチル)アントラセン-2-ボロン酸2.5 g (5.3 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.11 g (0.097 mmol)を1, 2-ジメトキシエタン20 mLに溶解させ、2 M炭酸ナトリウム水溶液10 mLを加え、アルゴン雰囲気下、8時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、得られた固体を水、メタノール、トルエンで洗浄し、2.1 g (収率61%)の緑白色固体を得た。このものは、マスマスペクトル分析の結果、目的物であり、分子量698.27に対し、 $m/e = 698$ であった。

【0096】

[合成例9]

以下のようにして化合物3-9を合成した。

(9-a) 5-(9, 10-ジフェニルアントラセン-2-イル)-1-メチル-2-フェニル-1H-ベンズイミダゾールの合成

5-ブロモ-1-メチル-2-フェニル-1H-ベンズイミダゾール1.4 g (4.9 mmol)、9, 10-ジ(2-ナフチル)アントラセン-2-ボロン酸2.0 g (5.3 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.11 g (0.097 mmol)を1, 2-ジメトキシエタン20 mLに溶解させ、2 M炭酸ナトリウム水溶液10 mLを加え、アルゴン雰囲気下、8時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、得られた固体を水、メタノール、トルエンで洗浄し、2.0 g (収率76%)の緑白色固体を得た。このものは、マスマスペクトル分析の結果、目的物であり、分子量536.23に対し、 $m/e = 536$ であった。

【0097】

[合成例10]

以下のようにして化合物3-45を合成した。

(10-a) 9, 10-ジ(2-ナフチル)-2-(2-フェニル-1H-ベンズイミダゾール-1-イル)アントラセンの合成

2-ブロモ-9, 10-ジ(2-ナフチル)アントラセン5.1 g (10 mmol)、2-フェニル-1H-ベンズイミダゾール2.3 g (12 mmol)、ヨウ化銅0.19 g (1.0 mmol)、9, 10-フェナントロリン3.6 g (2.0 mmol)を2 M炭酸セシウム/DMF(ジメチルホルムアミド)溶液に溶解させ、アルゴン雰囲気下、48時間加熱還流した。反応終了後、ろ過した。ろ液を10質量%塩酸1 Lに注ぎ、塩化メチレンで抽出した。有機層を取り出し、硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を減圧留去した。得られた個体をシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製し、2.2 g (収率35%)の淡黄色固体を得た。このものは、マスマスペクトル分析の結果、目的物であり、分子量622.24に対し、 $m/e = 622$ であった。

【0098】

[合成例11]

以下のようにして化合物4-2を合成した。

(11-a) 2, 6-ビス(1, 2-ジフェニル-1H-ベンズイミダゾール-5-イル)-9, 10-ジ(2-ナフチル)アントラセンの合成

2, 6-ジブロモ-9, 10-ジ(2-ナフチル)アントラセン2.0 g (3.4 mmol)、1, 2-ジフェニル-1H-ベンズイミダゾール-5-ボロン酸2.4 g (7.5 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.16 g (0.14 mmol)を1, 2-ジメトキシエタン30 mLに溶解させ、2 M炭酸ナトリウム水溶液15 mLを加え、アルゴン雰囲気下、8時間加熱還流した。放冷後、反応終了後、ろ過し、

得られた固体を水、メタノール、トルエンで洗浄し、2.4 g (収率 73%) の緑白色結晶を得た。このものは、マスペクトル分析の結果、目的物であり、分子量 966.37 に対し、 $m/e = 966$ であった。

【0099】

[合成例 12]

以下のようにして化合物 4-20 を合成した。

(12-a) 2, 6-ビス (2-フェニル-1H-ベンズイミダゾール-1-イル) -9, 10-ジ (2-ナフチル) アントラセンの合成

2, 6-ジブロモ-9, 10-ジ (2-ナフチル) アントラセン 5.9 g (10 mmol)、2-フェニル-1H-ベンズイミダゾール 4.3 g (22 mmol)、ヨウ化銅 0.38 g (2.0 mmol)、9, 10-フェナントロリン 7.2 g (4.0 mmol) を 2 M 炭酸セシウム / DMF 溶液に溶解させ、アルゴン雰囲気下、48 時間加熱還流した。反応終了後、ろ過した。ろ液を 10 質量% 塩酸 1 L に注ぎ、塩化メチレンで抽出した。有機層を取り出し、硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を減圧留去した。得られた個体をシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製し、2.5 g (収率 31%) の淡黄色固体を得た。このものは、マスペクトル分析の結果、目的物であり、分子量 814.31 に対し、 $m/e = 814$ であった。

【0100】

[合成例 13]

以下のようにして化合物 5-24 を合成した。

(13-a) 2-ブロモ-9, 10-ジ (2-ナフチル) -6- (2-フェニル-1H-ベンズイミダゾール-1-イル) アントラセンの合成

2, 6-ジブロモ-9, 10-ジ (2-ナフチル) アントラセン 5.9 g (10 mmol)、2-フェニル-1H-ベンズイミダゾール 2.2 g (11 mmol)、ヨウ化銅 0.19 g (1.0 mmol)、9, 10-フェナントロリン 3.6 g (2.0 mmol) を 2 M 炭酸セシウム / DMF 溶液に溶解させ、アルゴン雰囲気下、48 時間加熱還流した。反応終了後、ろ過した。ろ液を 10 質量% 塩酸 1 L に注ぎ、塩化メチレンで抽出した。有機層を取り出し、硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を減圧留去した。得られた個体をシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製し、2.5 g (収率 36%) の淡黄色固体を得た。

(13-b) 9, 10-ジ (2-ナフチル) -2- (2-フェニル-1H-ベンズイミダゾール-1-イル) -6- [4- (2-フェニル-1H-ベンズイミダゾール-1-イル) -フェニル] アントラセンの合成

2-ブロモ-9, 10-ジ (2-ナフチル) -6- (2-フェニル-1H-ベンズイミダゾール-1-イル) アントラセン 2.5 g (3.6 mmol)、4- (2-フェニル-1H-ベンズイミダゾール-1-イル) フェニルボロン酸 1.4 g (4.3 mmol)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム 0.16 g (0.14 mmol) を 1, 2-ジメトキシエタン 30 mL に溶解させ、2 M 炭酸ナトリウム水溶液 15 mL を加え、アルゴン雰囲気下、8 時間加熱還流した。放冷後、反応終了後、ろ過し、得られた固体を水、メタノール、トルエンで洗浄し、2.4 g (収率 76%) の緑白色結晶を得た。このものは、マスペクトル分析の結果、目的物であり、分子量 890.34 に対し、 $m/e = 890$ であった。

【0101】

[実施例 1]

25 mm × 75 mm × 1.1 mm 厚の ITO 透明電極付きガラス基板 (ジオマティック社製) をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を 5 分間行なった後、UV オゾン洗浄を 30 分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に、上記透明電極を覆うようにして膜厚 60 nm の N, N'-ビス (N, N'-ジフェニル-4-アミノフェニル) -N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル膜 (以下「TPD23

2 膜」と略記する。)を抵抗加熱蒸着により成膜した。このTPD232膜は、第一の正孔注入層(正孔輸送層)として機能する。TPD232膜の成膜に続けてこのTPD232膜上に膜厚20nmの4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル膜(以下「NPD膜」と略記する。)を抵抗加熱蒸着により成膜した。このNPD膜は第2の正孔注入層(正孔輸送層)として機能する。さらに、NPD膜の成膜に続けてこのNPD膜上に膜厚40nmで4',4''-ビス(2,2-ジフェニルビニル)-9,10-ジフェニルアントラセン(以下「DPVDPAN」と略記する。)を抵抗加熱蒸着により成膜した。このDPVDPAN膜は、発光層として機能する。

そしてDPVDPAN膜の成膜に続いて、このDPVDPAN膜上に化合物1-41を蒸着して膜厚10nmの化合物1-41膜を成膜した。この化合物1-41膜は、電子注入層として機能する。この後、Li(Li源:サエスゲッター社製)と化合物1-41を二元蒸着させ、電子注入層(または陰極)として化合物1-41:Li膜を成膜速度1.5Å/sec:1Å/minで膜厚10nm形成した。この化合物1-41:Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を膜厚130nm形成し有機EL発光素子を形成した。

得られた有機EL発光素子について、表1に示す所定の直流電圧を印加した条件で、発光輝度および発光効率を測定した。その結果を表1に示す。

【0102】

[実施例2]

実施例1における化合物1-41の代わりに化合物1-42を用いて、同様の有機EL素子を作製し、同様の測定を行った。その結果を表1に示す。

[実施例3]

実施例1における化合物1-41の代わりに化合物2-12を用いて、同様の有機EL素子を作製し、同様の測定を行った。その結果を表1に示す。

[実施例4]

実施例1における化合物1-41の代わりに化合物3-2を用いて、同様の有機EL素子を作製し、同様の測定を行った。その結果を表1に示す。

[実施例5]

実施例1における化合物1-41の代わりに化合物3-9を用いて、同様の有機EL素子を作製し、同様の測定を行った。その結果を表1に示す。

[実施例6]

実施例1における化合物1-41の代わりに化合物4-2を用いて、同様の有機EL素子を作製し、同様の測定を行った。その結果を表1に示す。

[実施例3]

実施例1における化合物1-41の代わりに化合物5-24を用いて、同様の有機EL素子を作製し、同様の測定を行った。その結果を表1に示す。

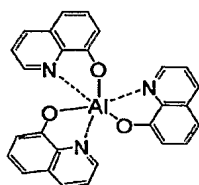
【0103】

[比較例1]

実施例1における化合物1-41の代わりに、下記式で表されるAlq(8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体)を用いて、同様の有機EL素子を作製し、同様の測定を行った。その結果を表1に示す。

【0104】

【化40】



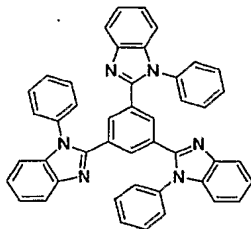
【0105】

[比較例 2]

実施例 1 における化合物 1-41 の代わりに、下記式で表される USP 5, 645, 948 号明細書記載の化合物 A を用いて、同様の有機 EL 素子を作製し、同様の測定を行った。その結果を表 1 に示す。

【0106】

【化 41】



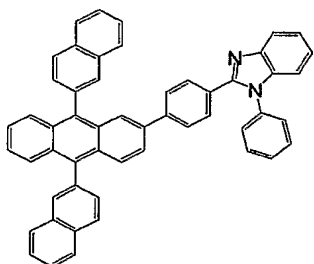
【0107】

[比較例 3]

実施例 1 における化合物 1-41 の代わりに、下記式で表される国際公開 WO 03/060956 号公報記載の化合物 B を用いて、同様の有機 EL 素子を作製し、同様の測定を行った。その結果を表 1 に示す。

【0108】

【化 42】



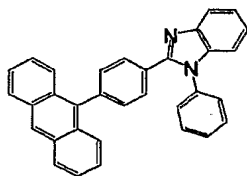
【0109】

[比較例 4]

実施例 1 における化合物 1-41 の代わりに、下記式で表される特開 2002-038141 号公報記載の化合物 C を用いて、同様の有機 EL 素子を作製した。

【0110】

【化 43】



【0111】

【表 1】

	電子注入材料	電圧 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	発光輝度 (nit)	発光効率 (cd/A)
実施例 1	化合物 1-41	7.0	22	1466	6.7
実施例 2	化合物 1-42	7.0	22	1452	6.6
実施例 3	化合物 2-12	7.0	21	1365	6.5
実施例 4	化合物 3-2	7.0	20	1282	6.4
実施例 5	化合物 3-9	7.0	26	1846	7.1
実施例 6	化合物 4-2	7.0	20	1240	6.2
実施例 7	化合物 5-24	7.0	21	1344	6.4
比較例 1	ALq	7.0	13	500	3.8
比較例 2	化合物 A	7.0	7.4	185	2.5
比較例 3	化合物 B	7.0	15	624	4.1
比較例 4	化合物 C	7.0	15	600	4.0

【0112】

上記表 1 の結果から、本発明の含窒素複素環誘導体を電子注入層として用いることで、高輝度、高発光効率の素子を製造できることがわかる。特に、比較例 1, 2 の素子と比較すると、実施例の素子は 2 倍以上の効率を得ている。また、比較例 3 および 4 では、実施例で用いた化合物と類似の化合物を用いているが、発光輝度や発光効率は実施例の素子よりも低い。これに対して、実施例で用いた化合物では、ベンズイミダゾール部分とアントラセン核の結合様式が異なることにより、より電子注入性が高まり素子が低電圧化する上に効率が 50% 以上向上するという顕著な効果が確認された。中でも実施例 5 では、ベンズイミダゾール環へのアルキル基の導入は低電圧化、効率向上に特に効果的であることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0113】

本発明の含窒素複素環誘導体は、有機 EL 素子の電子注入・輸送材料、さらには電子写真感光体の電子注入材料として好適であり、また有機半導体の電子注入材料としても好適である。

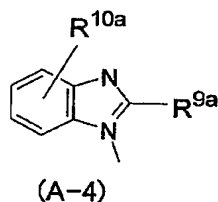
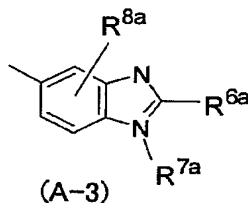
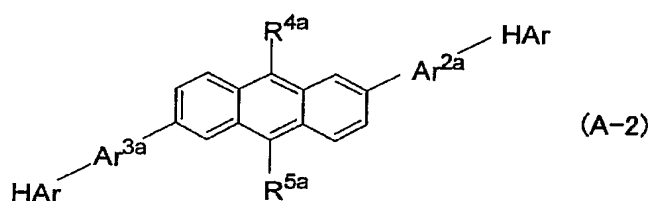
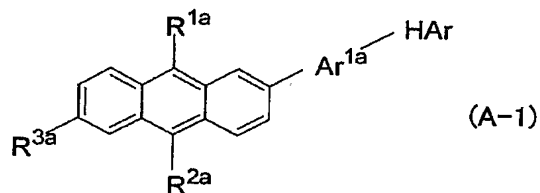
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低電圧においても高い発光効率が可能な有機EL素子を実現する有機EL素子用材料を提供すること。

【解決手段】 下記一般式(A-1)または(A-2)で表される含窒素複素環誘導体である。

【化1】



[式中、 $R^{1a} \sim R^{5a}$ は置換基を示し、 $Ar^{1a} \sim Ar^{3a}$ は単結合または2価の連結基を示す。HArは一般式(A-3)または(A-4)で表される基を示す。 $R^{6a} \sim R^{10a}$ は置換基を示す。]

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 1 1 2 7 9 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 8 3 6 4 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

氏 名

出光興産株式会社